Postverlagsort Dresden

BAND 87 JUNI 1939 HEFT 3

UNIVERSITY OF ILLINOIS
JUL 31 1939
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie des chem. Univ.-Institutes Klausenburg (Cluj), Rumänien.

Rădulescŭ, D., und **Fl. Rădulescŭ** (Klausenburg [Cluj], Rumänien), Über die Eigenschaften paucimolekularer Flüssigkeitsschichten (mit 5 Abb.) 241

Coelingh, M. B. (Utrecht, Holland), Optische Untersuchungen über das Flüssigkeit-Dampfgleichgewicht in kapillaren Systemen (mit 8 Abb. und 2 Tafeln, davon eine farbig) 251

Doss, K. S. G. (Bangalore, S.-India), Alterung der Oberflächen von Lösungen, V. Die Berechnung der Geschwindigkeit der aktivierten Anreicherung von gelöstem Farbstoff an der Oberfläche von Benzopurpurin 10 B-Lösungen (mit 3 Abb.) . . 272

Aus dem Institut für mediz. Physik der Universität Pécs, Ungarn.

Ernst, E. (Pécs, Ungarn), Osmose und Quellung und ihre biologische Bedeutung . . 276

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie des chem. Univ.-Institutes Klausenburg (Cluj), Rumänien.

Rădulescŭ, Fl. (Klausenburg [Cluj], Rum.), Parachor, Desorptionsisotherme und Molekularradius 280

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Ostwald, Wo. (Leipzig), Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient. II. Über die Adsorption von Säuren durch Kohle aus Gemischen von Wasser und organischen Flüssigkeiten (mit 14 Abb.) 284

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda, Holland.

Hermans, P. H. (Breda-Ginneken, Holland), und **P. Platzek** (Breda, Holland), Neue Ergebnisse über die Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratzellulosegelen (mit 6 Abb.) 296

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Erbring, H. (Leipzig), Über einige Quellungs- und Lösungsversuche von Kasein und Stärke in Formamid (mit 4 Abb.) 308

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Wannow, H. A. (Leipzig), Die Untersuchung von Zustandsänderungen der Milch mit Hilfe von Lichtdurchlässigkeitsmessungen (mit 6 Abb.) 311

Donnelly, J. L. (Fort Thomas, Kentucky), Über die Rolle des Wassers in der Metabolie der Glukose 316

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 319
III. Kolloidforschung 319
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 319
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 320
VI. Biochemie und Medizin 320
VII. Technische Kolloidforschung 321

Bücherbesprechungen:

Halla, Fr., Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Eine Einführung für Ingenieure 324

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Ulich, H., Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie 325
Diebner, K., und E. Grassmann, Künstliche Radioaktivität 325
Sir Chandrasekhara Venkata Raman. Jubilee Volume in Commemoration of his Fiftieth Birthday; the Indian Academy of Science. (Jubiläumsband zum 50. Geburtstag von Sir C. V. Raman) 325
Brandenburger, K., Kunststoff-Ratgeber 325
Dreher, E., Zur Chemie der Kunststoffe . 326
Pabst, Fr., und R. Vieweg, Kunststoffe. Ein Leitfaden für die Praxis und zum Gebrauch an technischen Lehranstalten. Im Auftrage des Fachausschusses für Kunst- und Preßstoffe des Vereins deutscher Ingenieure 326

Patent-Teil

Krczil, Dr.-Ing. Franz (Aussig a. E.), Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe (mit 6 Abb.) 327
Autoren-Register 334
Sach-Register 349

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Kubo, T., Untersuchungen über die Umwandlung von Hydratzellulose in natürliche Zellulose, IV.

Ostwald, Wo., Neuere Ergebnisse u. Anschauungen über die Elektrolytkoagulation hydrophober Sole.

Hoffmann, K., Größe und Bestimmung von Fallpotentialen beim Zentrifugieren von kolloiden Lösungen.

Kratky, O., und P. Platzek, Über den mizellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge bei Faserstoffen, VIII. Weitere optische Untersuchungen an den Hermans'schen Hydratzellulosefäden und an Azetylzellulosefilmen.

Hermans, P. H., und P. Platzek, Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. IX. Über die theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Eigendoppelbrechung orientierter Fäden.

Hermans, P. H., und J. de Booys, Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. X. Die Kratky'sche Kette als Rechenmodell für den Deformationsmechanismus der Hydratzellulosegele.

Hermans, P. H., Ansatz zu einer rationellen Theorie des Kraft-Dehnungsdiagrammes der Hydratzellulose und deren experimentelle Prüfung.

Prausnitz, P. H., Bemerkung zur Arbeit von H. Brintzinger: „Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen chemische Angriffe“ beim analytischen Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten.

Krczil, Fr., Reinigung von Spalt- und Polymerbenzin.

Hartley, G. S., Ionenaggregation in Lösungen von Salzen mit langen Paraffinketten.

Polson, A., Über die Berechnung der Gestalt von Proteinmolekülen.

Monval, P. M., und J. Quiquerez, In zwei Schichten getrennte Flüssigkeitsgemische und kritische Opaleszenz. (Mitteilung, auf dem internationalen Kongreß in Rom, 1938, vorgetragen.)

Hedvall, J. A., und G. Cohn, Reaktionen im festen Zustand.

Das nächste Heft der **„Kolloid-Beihefte“** wird u. a. folgende Arbeit enthalten:

Löbering, J., Die kinetische Erforschung der Hochpolymeren, I.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

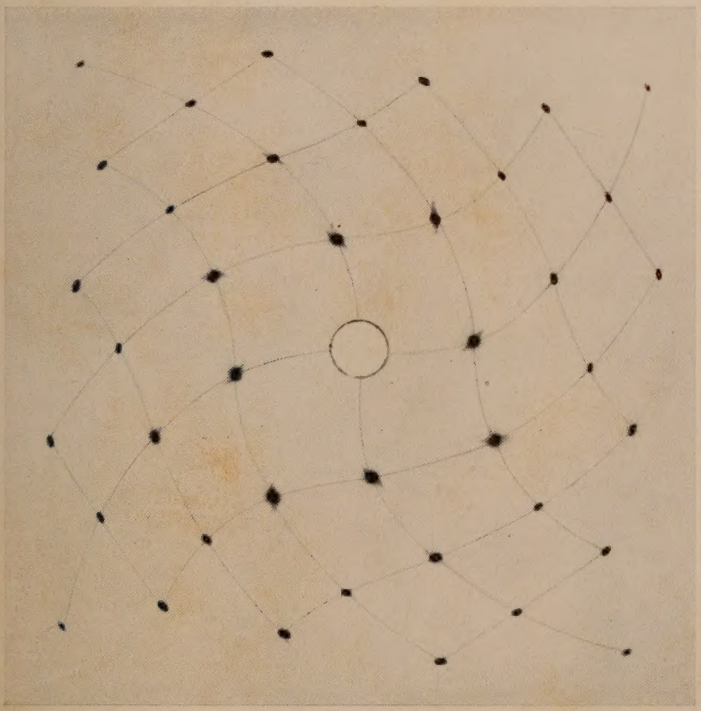
Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Dresdner Bank.
Städt. Sparkasse.
Postscheckkonto:
Karlsruhe 33567.

SEEMANN
LABORATORIUM
Freiburg i. Br., Rheinstr. 4

Telephon 3333.
Telegramme:
Seemannlabor
Freiburgbreisgau

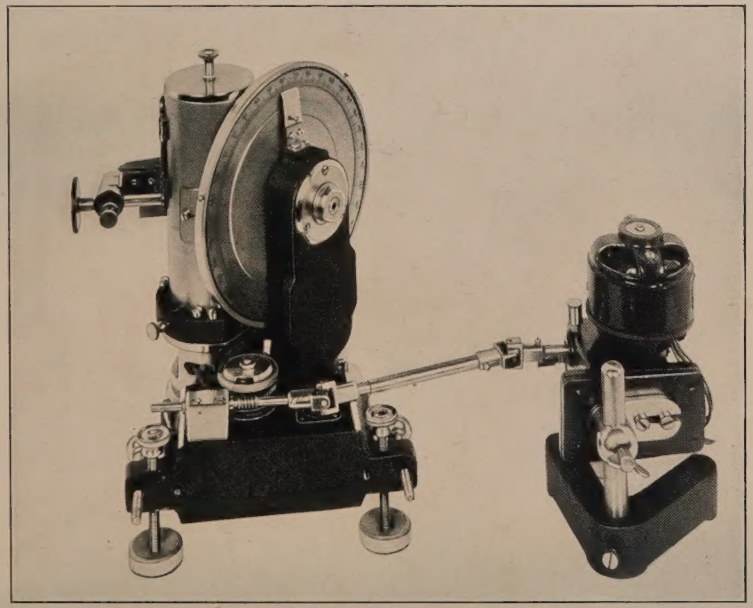
Fig. 1



Schiebold-Sauter-Diagramm von Steinsalz

in natürlicher Größe auf einer um das Primärstrahlbündel rotierenden Scheibe. Man erkennt, daß das von Hand eingezeichnete Koordinatennetz mehr verzerrt ist als das in Mitteilung Nr. 44, Fig. 5, wiedergegebene, das 45° gegen die Primärstrahlachse geneigt rotierte. Zu dem Hauptvorteil dieser S a u t e r'schen Anordnung, den doppelten Auffangwinkel zu besitzen, kommt demnach die geringere Verzerrung noch hinzu. — Der Vergleich mit dem S e e m a n n'schen Weitwinkeldiagramm in Mitteilung Nr. 47, Fig. 1, zeigt, daß in diesem das ganze Koordinatennetz schon von den Röntgenstrahlen selbst eingetragen ist, mit alleiniger Ausnahme der Koordinatenachsenkreuze für die einzelnen Flächen (001, 011, 012, 013 usf.), während man in den Schiebold-Sauter'schen Punkt-Diagrammen das gesamte Netz eintragen bezw. sich hineindenken muß. Dafür besteht bei letzterem aber nicht die Möglichkeit der Verwechslung mit anderen Zonen oder Schichtebenen.

Fig. 2

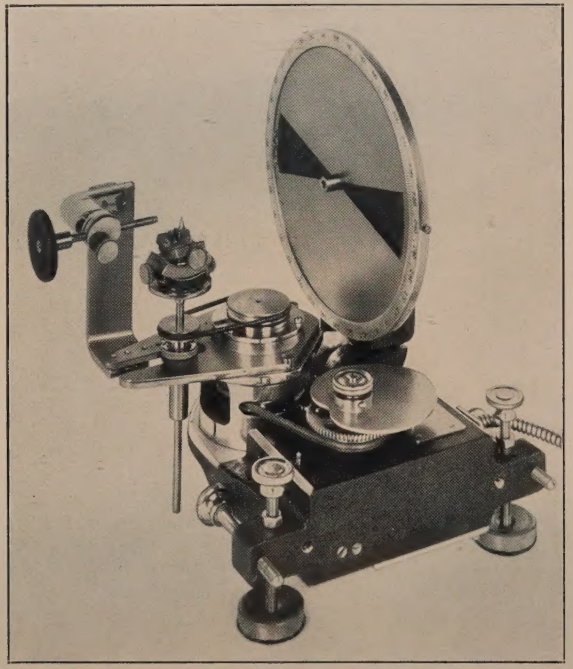


Sauter-Goniometer in normaler Gebrauchsstellung

mit 45° schräg gestellter Filmscheibe, um Ablenkungswinkel von 0°—90° und somit 70% aller Reflexe aufzufangen. Motor-Spezialantrieb mit Kardanwelle. Für Rückstrahlaufnahmen der restlichen 30% der Reflexe dient die hohle Achse der Scheibe als Kollimatorröhrchen oder eine zwischen ihr und dem Kristall aufgestellte Röntgenröhre unserer Konstruktion mit dünner Hohlanode. (Siehe Prospekt Nr. 16/21, 23, 30 und Mitteilung Nr. 31 und 37.)

Literatur: E. Sauter. Habilitationsschrift Freiburg 1936. Zeitschrift für physik. Chemie (B)

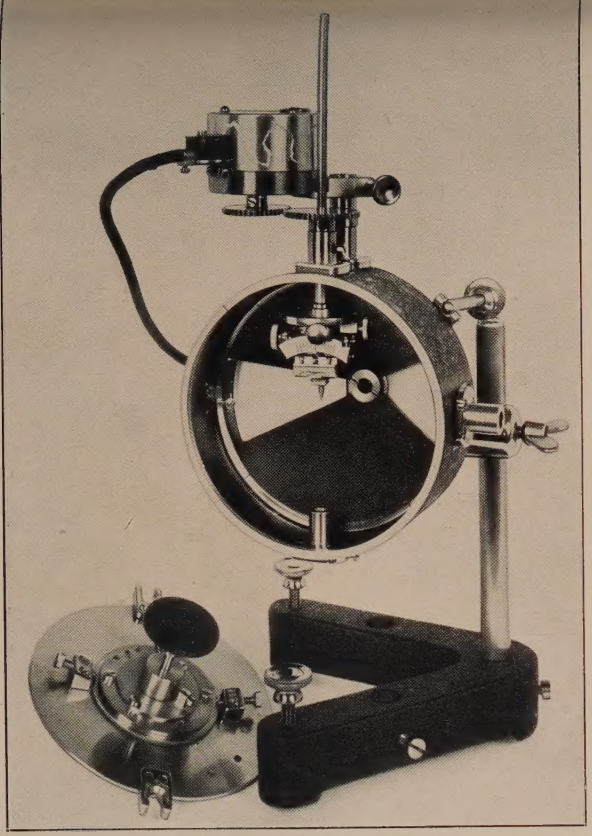
Fig. 3



Sauter-Kamera wie in Figur 2

mit Motor (oder Uhrwerk) im Gehäuse, in Aufnahmestellung für Laue-, Faser- oder Pulverdiagramme bei vergrößertem Abstand Präparat—Scheibe. Für letztere Zwecke ist eine verstellbare Sektorblende auf der Scheibe für Serienaufnahmen angebracht. Die Zylinderkammer ist abgenommen und

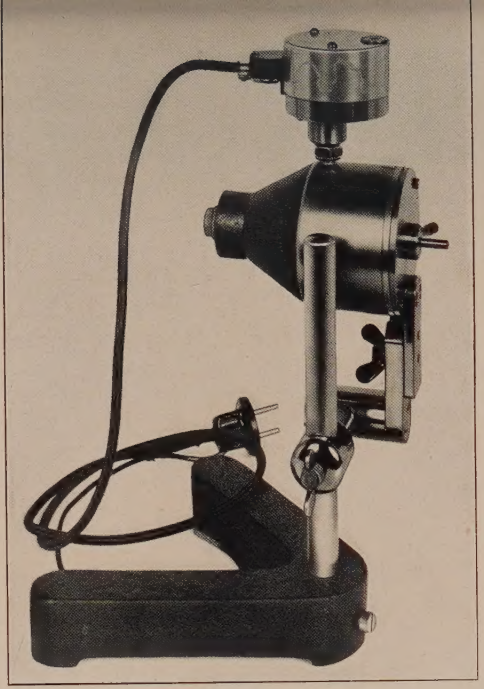
Fig. 4 Fig. 5



Große Sauter - Kegelkamera mit 90° - Kegelwinkel

(Fig. 4)

in Aufnahmestellung für Kegeldiagramme nach Regler (Primärstrahlrichtung in der Achse des Kegels) entweder durch den (abgenommenen) Deckel der Kammer hindurch einfallend oder durch die Kegelspitze. Wie in Figur 3 ist eine Sektorblende für Serienaufnahmen eingesetzt. Die Kammer ist auch für Sauter - Kegeldiagramme eingerichtet. Einfall der Strahlen von rechts senkrecht zur Kegelachse auf das Präparat.



Kleine, einfache Sauter - Kegelkamera mit 60° - Kegelwinkel

Auch hier kann „nach Regler" und „nach Sauter" aufgenommen werden, indem die Primärstrahlen entweder von rechts in der Achse einfallen und das Präparat von oben (an der Motorachse hängend) eingeführt ist oder umgekehrt (samt dem Motor oder Uhrwerk). In letzterem Falle wird auch die Kamera am Stativ umgelegt.

Mitteilungen über Patentrechte vorbehalten.

Fig. 6

Aufgenommen mit der Kamera Fig. 4. Verkleinerung 7 : 10.

Sauter-Kegeldiagramm eines organischen Kristalls

auf 90°-Filmkegel, mit ungefilterter Strahlung aufgenommen. Der flache 90°-Kege mantel ist nicht ganz ein Dreiviertelkreis, der flache 60°-Kegelmantel ist ein Halbkre Bei beiden kann man das Straumanis-Prinzip des unsymmetrisch eingelegten F mes verwenden, um beide Durchstoßungspunkte des Primärstrahles weit von dess Rand entfernt zu verlegen. Dadurch gewinnt man die Möglichkeit, die genaue Lage d Zentrums beider Durchstoßungslöcher aus den benachbarten, symmetrisch zu dies Punkten gelegenen Reflexpunkten feststellen und alle durch Unsymmetrie des Fil kegels gegenüber dem Primärstrahl hervorgerufenen Ungenauigkeiten des Diagramı messend kontrollieren und eliminieren zu können.

Die großen Vorteile der Kegelfilm-Aufnahmen von Einkristallen nach Sauter (Strahle einfall senkrecht zur Kegelachse) gegenüber den Zylinder-Schichtliniendiagrammen si in Mitteilung Nr. 43 u. 44 ausführlich beschrieben. Sämtliche höheren Schichtlinien l fast zum Zenith, und bei Doppelkegelkameras auch zum Nadir, werden aufgefange Bei Benutzung der 90°-Kegelform ist hierbei der Abstand Kristall—Film am Äquat genau gleich dem im Zenith, desgleichen der Auftreffwinkel auf die Filmoberfläch Bei 60°-Kegeln ist letzterer Abstand etwas größer, bei Zylinderfilmen dagegen unendli groß. Mit Zylinderfilmen von praktisch erträglicher Höhe kann daher nur ein Teil all röntgenographisch möglichen Schichtlinien aufgenommen werden.

Mitteilungen über Patentrechte vorbehalten.

Bär & Bartosch, Freiburg/Br.

Für das Einbinden

er soeben abgeschlossenen Bände 86/87 der

Kolloid-Zeitschrift

abe ich für die Abonnenten wieder **Einbanddecken** in er bisherigen dauerhaften Ausführung (dunkelgrünes Ganz-einen) herstellen lassen. Dieselbe kostet

RM 2.– zuzügl. Porto.

)a auch Sie sich die Zeitschrift sicher binden lassen wer-en, empfehle ich Ihnen die Decke zum Bezug und bitte ie, diese Karte gleich für die Bestellung zu benutzen.

)resden-Bl. **THEODOR STEINKOPFF**

Unterzeichneter bestellt hiermit bei der Buchhandlung

.....

us dem **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** nd ersucht um umgehende Zusendung von:

Einbanddecke zu Band 86/87
ler Kolloid-Zeitschrift **Preis RM 2.–**
zuzügl. Porto

Betrag folgt anbei – ist nachzunehmen

rt und genaue Adresse:

Name (möglichst Stempel):

.....

.....

Betrifft

Einbanddecke

der

Kolloid-Zeitschrift

Band 86/87

—

Nur bei Benutzung der Original-Einbanddecken ist Ihnen die Gewähr für gleichmäßiges Aussehen aller Jahrgänge gegeben. Bitte benutzen Sie diese Karte für Ihre Bestellung.

Bestellkarte

An die Buchhandlung

.....

.....

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

87. Band Juni 1939 Heft 3

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie des chem. Univ.-Institutes Klausenburg (Cluj), Rumänien.

Über die Eigenschaften paucimolekularer Flüssigkeitsschichten.

Von Dan Rădulescŭ und Flŭor Rădulescŭ (Klausenburg).[1])

(Eingegangen am 29. März 1939)

Dan Rădulescŭ und Silviu Ţilenschi[2]) haben vor 3 Jahren eine Theorie der Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Dämpfen einer reinen Flüssigkeit an festen feinporigen Adsorbentien — wie z. B. die aktive Kohle —, aufgestellt, die zu dem Ergebnis führte, daß im Gebiet paucimolekularer Kapillaren die Isothermen unstetig sein sollen und treppenförmige Gestalt annehmen müssen, entsprechend den Kurven der Fig. 1.

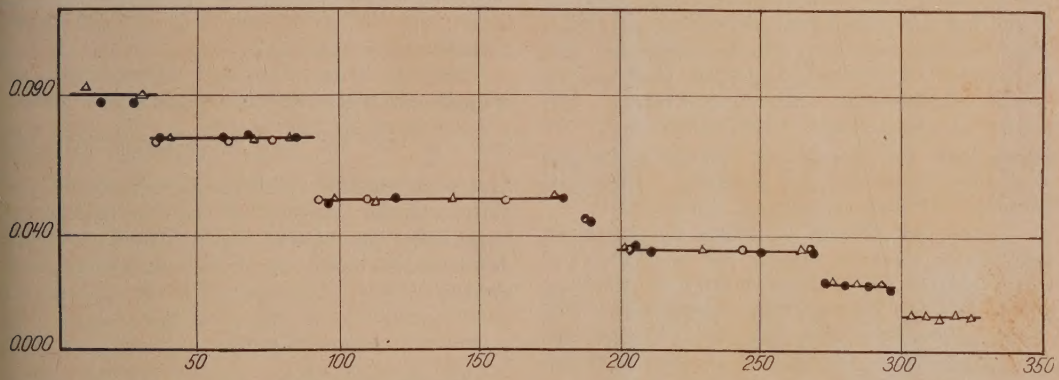


Fig. 1. Desorptionsisotherme des Benzylchlorids bei 17° an aktiver Kohle.

Die Erfahrung bestätigte weitgehend die Voraussagen der Theorie. Da für das weitere notwendig, lassen wir hier in knappster Form die kurzen Sätze folgen, die die Grundannahmen dieser Theorie darstellen.

I. Die Oberflächenspannung paucimolekularer Schichten von mindestens 10 Molekülen aufwärts ist identisch mit der Oberflächenspannung der normalen, polymolekularen Flüssigkeit.

II. Die Dampfspannungswerte und die Gleichgewichtsbedingungen Dampf-Flüssigkeit für pauci- und polymolekulare Schichten — bei gleicher Oberflächenkrümmung — sind bis zu Schichten von mindestens 10 Molekülen identisch.

III. Wie G. Bakker[3]) einwandfrei und ganz allgemein bewiesen hat, ist die Oberflächenspannung bei einer bestimmten Temperatur völlig unabhängig von der Krümmung der Kapillarschicht.

IV. Wie Lord Kelvin[4]) und Helmholtz[5]) thermodynamisch bewiesen haben, besteht zwischen der Sättigungsspannung P, der Dampfspannung P_r über einer Flüssigkeitskuppe vom Krümmungsradius r, der Oberflächenspannung σ, der Dichte der Flüssigkeit D und dem Molekulargewicht M einer Flüssigkeit die Beziehung (1)

$$\ln \frac{P_r}{P} = \frac{2\sigma M}{RTD \cdot r}. \qquad (1)$$

V. Satz IV kombiniert mit I, II und III ergibt unmittelbar, daß „die Gleichung (1) unbeschränkt bis zu Krümmungsradien von ca. $200 \cdot 10^{-9}$ cm gelten muß und, unter gewissen Einschränkungen, auch weiter herunter".

VI. Kapillarradius und Krümmungsradius sind bei benetzenden Flüssigkeiten gleich zu setzen.

[1]) Deutsch bearbeitet von W. Mischke (Leipzig).
[2]) Silviu Ţilenschi, Z. physik. Chem., Abt. A. **179**, 210 (1937).
[3]) G. Bakker, Z. physik. Chem. **80**, 137 (1912); **104**, 29 (1923).
[4]) Lord Kelvin, Philos. Mag. (4) **42**, 448 (1871).
[5]) Helmholtz, Wiedemanns Ann. **27**, 508 (1886).

VII. In spaltförmigen oder unregelmäßigen Kapillarräumen entsprechen die Steighöhen und die Dampfdrucke über der Oberfläche der Flüssigkeit in der Kapillaren dem kleinsten sich darin bildenden Krümmungsradius, d. h. sie entsprechen dem Krümmungsradius und dem Dampfdruck einer zylindrischen, regelmäßigen Kapillaren, deren Durchmesser gleich der doppelten Spaltbreite zu setzen ist.

VIII. Laut VII entspricht immer jeglichem System von noch so unregelmäßigen Kapillaren ein solches in jeder Hinsicht gleichwertiges von regelmäßigen, zylindrischen Kapillaren.

IX. In einem System nicht völlig gefüllter Kapillaren verschiedener Werte, die sich in einem Thermostaten befinden, herrscht kein Gleichgewicht, bis die kleinsten vollkommen „ersäuft" und die breiteren (bis auf die „adhäsive Benetzungsschicht") vollkommen leer sind, so daß „jedem bestimmten Gleichgewichtsdruck ein einziger Kapillarradius r entsprechen muß, der genau nach der Formel (1) berechnet werden kann und tatsächlich den kleinsten, nicht vollkommen gefüllten Kapillaren entspricht".

X. Da eine flüssige Kapillare nur aus einer bestimmten ganzen Anzahl von Molekülen gebildet werden kann, deren mittlere Entfernung gleich bleibt[6]), so folgt notwendigerweise, daß im ausgesprochen paucimolekularen Gebiet die Krümmungsradien der Menisken und die durch diese bestimmten scheinbaren Radien r der mit einer Flüssigkeit vom Molekularradius ϱ gefüllten festen Kapillaren, immer ganze vielfache des Molekularradius ϱ sein müssen und sich nur sprungweise um diesen Betrag ändern sollen[7]). D ist also

$$r = n\varrho, \qquad (2)$$

wobei n eine ganze Zahl ist.

XI. Durch Einsetzen von (2) in (1) bekommt man (3), die folgendes besagt: „Bei einer bestimmten Temperatur kann der Dampfdruck einer kapillaradsorbierten Flüssigkeit nur diskrete Werte annehmen und die Adsorptions- und Desorptionsisothermen im ausgesprochen paucimolekularen Gebiet müssen diskontinuierlich, treppenförmig verlaufen (wie Fig. 1) und von der Natur des Kapillaradsorbentiums unabhängigsein".

$$\ln P_r = \ln P - \frac{2\sigma M}{RTD n\varrho}. \qquad (3)$$

[6]) Vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit ihre Eigenschaften unverändert beibehält, was nach den Sätzen I—IV unzweifelhaft erscheint.

[7]) Die Packungseffekte werden absichtlich außer Acht gelassen. Siehe weiter unten.

[7a]) L. I. Burrage, J. physic. Chem. **37**, 33, 505 (1933).

XII. Aus der experimentellen Bestimmung der P_r-Werte im Diskontinuitätsgebiet lassen sich die mittlere Entfernung der Moleküle und ihr „scheinbarer mittlerer Radius" bestimmen.

Das Experiment bestätigte vollauf die Voraussagen der Theorie. Nicht nur, daß die Autoren selbst die erwarteten Unstetigkeiten für einige Substanzen einwandfrei feststellen und messen konnten; auch andere Forscher, vor allem Burrage[7a]) und seine Mitarbeiter hatten diese Unstetigkeiten und die treppenförmige Gestalt der Isothermen beobachtet und sorgfältig gemessen, natürlich ohne jegliche Ahnung von der Deutung der Erscheinungen zu haben.

Trotz dieses Erfolges bedeuteten jedoch die erhaltenen numerischen ϱ-Werte für die Autoren eine Überraschung. Einige Resultate schienen sogar rätselhaft.

Um die Sache dem Verständnis näher zu bringen, betrachten wir den Würfel vom Volumen $V_M = \frac{M}{D}$, wo V_M das Molekularvolumen bedeutet. Darin sind N- $(60{,}5 \cdot 10^{22})$-Moleküle enthalten. Jedem einzelnen Molekül entspricht infolgedessen im Mittel ein Elementarwürfel, dessen Seite durch die Gleichung (4) gegeben wird

$$l = \sqrt[3]{\frac{V_M}{N}}. \qquad (4)$$

Die Länge l bedeutet nun den kleinsten Wert, den wir für den mittleren Abstand der Mittelpunkte der Moleküle annehmen können. Die obere Grenze für diesen Abstand ist durch die sog. „dichteste Kugelpackung" gegeben und ist um etwa 1,2247 größer.

Gleichzeitig betrachtet man $\frac{l}{2}$ als den „scheinbaren Radius" der „Raumbeanspruchung" des kugelförmig gedachten Moleküls. Hier sind solche Werte für Benzol, Benzylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol angegeben.

Tabelle I. Obere und untere Grenzwerte für den mittleren Abstand der Molekülmittelpunkte (im Inneren der normalen Flüssigkeit) und für die Radien der Wirkungssphären von Benzol, Benzylchlorid, CCl_4 und Methylalkohol.

Substanz	Temp.	$l \cdot$ Å	$l' \cdot$ Å	$\varrho_s \cdot 10^{-8}$ cm	$\varrho_s' \cdot 10^{-8}$ cm
Benzol . . .	10°	5,25	6,40	26,2	32,0
Benzylchlorid .	17°	5,75	7,02	28,7	35,1
CCl_4	25°	5,45	6,66	27,2	33,3
Methylalkohol	0°	4,03	4,92	20,1	24,6

Da die Flüssigkeit auch in paucimolekularen Schichten ihre Oberflächenspannung und die übrigen Eigenschaften unverändert beibehält, erwarteten nun Rădulescŭ und Ţilenschi mit Recht, daß die ϱ-Werte für Benzol ziemlich genau den oben angegebenen scheinbaren Radien entsprächen, d. h., daß der Unterschied zweier Treppen, für Benzol bei 10°, zwischen 2,5 und 3,2 Å betragen sollte.

Die experimentell erhaltenen Werte waren ausnahmslos viel niedriger: nämlich zwischen 1,9 bis 2,1 Å, also um mindestens ein fünftel kleiner als der kleinste erwartete Wert.

Dies genügte noch nicht, denn noch rätselhafter erschien der Vergleich der ϱ-Werte für Benzylchlorid und Benzol. Man fand für $\varrho_{C_7H_7Cl}$ statt 2,9 bis 3,5 Å nur 1,8 Å, d. h. noch weniger als für Benzol. Danach sollte der Molekularradius des Benzols größer sein als der des Benzylchlorides, dessen Raumbeanspruchung jedoch sicherlich bedeutender ist!

Da die theoretischen Grundlagen nicht nur physikalisch einwandfrei waren, sondern sich außerdem besonders gut bewährt hatten, indem sie zur Entdeckung der bis dahin unbekannten Erscheinung der Unstetigkeit der Isothermen geführt hatten und außerdem der Größenordnung nach doch zu einigermaßen übereinstimmenden Zahlen geführt hatten, so mußten die obigen scheinbaren Diskrepanzen entweder auf fehlerhafte Messungen oder auf unbekannte Gesetzmäßigkeiten im paucimolekularen Gebiet zurückgeführt werden, deren Sinn erst aufgedeckt werden mußte.

Obgleich die erstere Annahme von vornherein wenig wahrscheinlich war, fahndeten wir und Frau Dr. M. Alexa zuerst in mühseligen Kontrollarbeiten nach etwaigen Fehlerquellen.

Bei Betrachtung der Formel (1) sieht man, daß die Werte von V zuerst von den Werten für σ und D und dann von denen für P und P_R abhängig sind. (Die Temperatur war auf etwa 0,02° konstant gehalten.)

In zweijähriger Arbeit bestimmte zuerst Frau Dr. M. Alexa die Sättigungsdrucke nach den beiden von uns verwendeten Methoden und verglich die erhaltenen Werte untereinander und mit den zuverlässigsten Werten aus der Literatur. Es ergab sich dabei, daß ebensowohl die Reproduzierbarkeit als auch die Genauigkeit der Messungen nach beiden Methoden nichts zu wünschen übrig lassen, da die nach beiden Methoden erhaltenen Sättigungswerte an die besten in der Literatur vorhandenen nahe heranreichen[8]).

Dies und die Tatsache, daß die Druckwerte in der Formel als Logarithmus auftreten, ließ jeden Zweifel in dieser Richtung sicher beseitigen.

Es blieben nur noch die σ- und D-Werte als verdächtig zu beanstanden. Es schien uns nicht genug, nur die Messungen unter besonderen Vorsichtsmaßregeln zu wiederholen, sondern es gelang auch dem einen von uns[9]), theoretisch und experimentell auf Grund der Parachorbestimmungen die Zuverlässigkeit dieser Messungen praktisch und prinzipiell einwandfrei festzustellen. Da außerdem die verschiedenen von uns geprüften Meßreihen von Rădulescŭ und Ţilenschi in bester Übereinstimmung waren, blieb nichts anders übrig, als die überraschenden Meßergebnisse als sichergestellt anzuerkennen und ihre physikalische Deutung zu suchen.

II.

Der Zustand der Flüssigkeiten im paucimolekularen Gebiet und an der Kapillaroberfläche.

§ 1. Einleitendes.

Es mögen zuerst folgende Grundbegriffe inhaltlich strenger bestimmt werden: Volum des einzelnen Moleküls (φ). Oberfläche bzw. „Protektionsfläche" eines Moleküls; Querschnitt dieser Oberfläche (Q) und Molekularradius (ϱ). Eine genauere Definition dieser Begriffe erscheint um so berechtigter, als die Physiker in den theoretischen Betrachtungen und in der gewöhnlichen Auswertung der Meßergebnisse den Wirkungsquerschnitt eines Moleküls gleichmäßig als kreisförmig und die Gestalt der Moleküle als kugelförmig annehmen, was der wahren Gestalt der Molekulargebilde mit Sicherheit nicht einmal entfernt entsprechen kann.

Der Tatbestand lehrt uns zuerst, daß außerdem Anziehungs- auch Abstoßungskräfte zwischen den Molekeln bestehen, wobei die letzteren sich wie elastische Kräfte auswirken, was unmittelbar zu der Annahme führt, daß im Ruhezustand (beim absoluten Nullpunkt z. B.) in jeder Richtung, in einem gewissen Abstand voneinander, die Abstoßungskräfte den Anziehungskräften gleich werden. Die Punkte, um das wahre Molekulargebilde herum, die dieser Bedingung genügen, bestimmen eine ideale „Umhüllende"

[8]) Maria Alexa und Dan Rădulescŭ, Bul. Soc. Chim. Romania **19**, 275 (1939). Siehe auch die Dissertation der erstgenannten.

[9]) Siehe die nachfolgende Mitteilung von F. D. Rădulescŭ in diesem Heft, S. 280.

des Moleküls, jenseits deren die Abstoßungskräfte einem anderen gleichartigen Molekül gegenüber allein maßgebend werden.

Es ist ohne weiteres klar, daß diese „Umhüllende" beim ruhend gedachten Molekül, keineswegs kugelförmig sein kann, und es ist infolgedessen, bei sehr niedrigen Temperaturen, vollkommen unstatthaft, diese Umhüllende einer Kugel oder einem Rotationskörper gleichzusetzen. Dasselbe gilt auch höchstwahrscheinlich für den starren kristallinen Zustand. Dagegen ist es in einer Flüssigkeit und in einem Gas bei gewöhnlicher Temperatur, wo bekanntlich die Moleküle äußerst schnelle Umdrehungen um die eigenen Achsen ausführen, vollkommen statthaft, von einer kontinuierlichen „Umhüllenden" zu sprechen, die mindestens in einer Richtung einen kreisförmigen Querschnitt aufweisen darf.

Nun läßt sich das wahre der Messung zugängliche Molekularvolumen φ und der entsprechende Molekularradius ϱ in Gasen und Flüssigkeiten genau begrifflich definieren und physikalisch anschaulich beschreiben: es sind dies die Größen, die einer Revolutionsfläche entsprechen, in die die Moleküle genau hineinpassen und in der sie sich in mindestens einer Richtung frei um die eigene Achse drehen können.

Der Wirkungsquerschnitt Q und der Molekularradius ϱ entsprechen darin dem kreisförmigen Querschnitt des Rotationssphäroids bzw. dem Radius dieses Kreises.

Die dichteste zulässige Packung entspricht infolgedessen in diesem Falle der dichtesten Anordnung dieser Umhüllenden, indem die Kreise, die den Querschnitt darstellen, als sich berührend angenommen werden.

Inwieweit dieses nunmehr klare, allerdings etwas stilisierte Bild dem wahren Sachverhalt entspricht, kann nur das Experiment allein entscheiden. Jedenfalls beziehen sich die in der Literatur vorhandenen Messungen meistens auf die so definierten Größen.

§ 2. Der Zustand der Moleküle in paucimolekularen Flüssigkeitsschichten und an der kapillaren Phasengrenze Flüssigkeit—Dampf.

Die Ergebnisse der Messungen Rădulescŭ's und Ţilenschi's zeigen, daß die Differenzen zweier Kapillarradien, die zwei aufeinanderfolgenden „Treppen" der Desorptionsisothermen entsprechen, im Mittel fast genau mit dem wahren[10]) Molekularradius ϱ zusammenfallen. Sie finden weiter, daß die Differenzen der Kapillardurchmesser $r_{n+2} - r$ gleichmäßig dem sog. Querschnittdurchmesser entsprechen. Die Entfernung der Molekülzentren ist also viel kleiner als in der normalen Flüssigkeit. Dies bedeutet aber folgendes:

A. In den paucimolekularen Schichten der Kapillaren und in der Kapillarschicht der entsprechenden Menisken sind die Moleküle der Flüssigkeit weit näher aneinander gerückt als im Inneren einer normalen Flüssigkeit.

B. In diesen paucimolekularen Schichten sind die Molekularoberflächen (die im Paragraph 1 beschriebene „Umhüllende") unmittelbar aneinander gerückt und die Kreise der Wirkungsquerschnitte berühren sich!

Da weiter, nach Satz III, σ vom Krümmungsradius sicher unabhängig und da der Wert der Oberflächenspannung σ von der Entfernung der Moleküle im hohen Grade abhängig ist, so folgt notwendig und unmittelbar ein noch wichtigerer Satz:

C. Auch in der Kapillarschicht an der Oberfläche der ebenen Flüssigkeiten, an der Phasengrenze Dampf—Flüssigkeit sind die Moleküle viel dichter aneinandergepreßt als im Inneren der Flüssigkeit. Ihre Wirkungsquerschnitte berühren sich darin.

Diese, wie man sieht, für die ganze Kapillarchemie wichtige Schlußfolgerung, ist an sich nicht neu[11]), aber die sichere Bestimmung der in der Kapillarschicht eingetretenen Verdichtung ist doch zum erstenmal einwandfrei ausgeführt. Die Annahme dieser Verdichtung bedeutet keine gewagte Hypothese mehr und kann infolgedessen als solche unbedenklich für weitere Studien angenommen werden.

§ 3. Packungseffekte in paucimolekularen Kapillaren und scheinbare Abweichungen in den Werten von ϱ bei den Messungen von Rădulescŭ und Ţilenschi. Beweise für die kreisförmigen Querschnitte der Umhüllenden und für ihre unmittelbare Berührung.

Wenn die obigen Schlußfolgerungen richtig sind und die Umhüllenden der Moleküle Revolutionsflächen darstellen, deren Querschnitte bis

[10]) Mittel aus den Tabellen von Landolt-Börnstein und den Rechnungsergebnissen von N. Bărbulescu, Bul. Soc. Ştiinte Cluj 8, 462 (1936).

[11]) Siehe auch W. C. M. Lewis, Kolloid-Z. 7, 197 (1910), wo dieser Begriff als „Autosorption" bezeichnet ist. Siehe auch N. Bărbulescu.

zur Berührung aneinander gedrängt sind, dann müssen sich für runde Kapillaren bestimmte Packungseffekte bemerkbar machen, deren Sinn sich am besten durch die Fig. 2a, 2b veranschaulichen läßt.

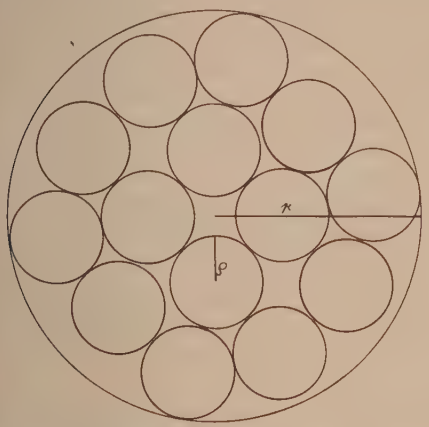


Fig. 2a. Zylindroide Packung in einer kreisrunden Kapillare. n geradzahlig: $r > n\varrho$.

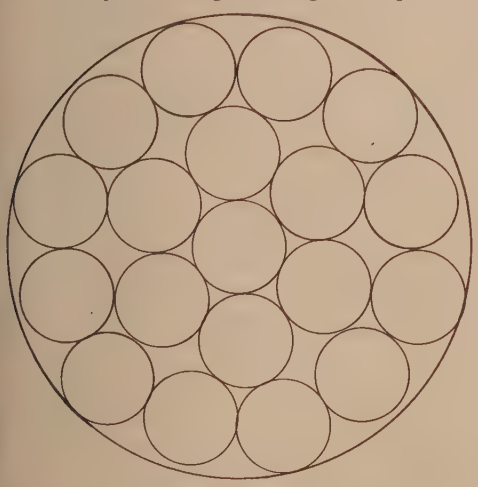


Fig. 2b. Zylindroide dichteste Packung in einer kreisrunden Kapillare. n ungeradzahlig: $r < n\varrho$.

Sind also die Wirkungsquerschnitte kreisförmig und berühren sie sich, dann ergibt sich, für kreisrunde Kapillaren, bei bloßer Betrachtung der Fig. 2a und 2b folgendes:

a) Kapillarradien r_n, die einem geradzahligen n entsprechen, sind größer als $n\varrho$; die, die einem ungeradzahligen n entsprechen, sind kleiner als $n\varrho$.

b) Die Differenz zweier aufeinanderfolgender Kapillarradien $r_{n+1} - r_n$ kann abwechselnd kleiner bzw. größer sein als ϱ, nämlich so, daß für n ungeradzahlig die Differenz zu groß, für n geradzahlig viel zu klein ist.

c) Die Durchmesserwerte $r_{n+2} - r_n$ dürften aber ziemlich gleichmäßig ausfallen, d. h. für geradzahliges n nur wenig größer als für ungeradzahliges n. Die durch Halbierung daraus errechneten Werte für ϱ dürften dem Mittelpunkt und dem wahren Wert von ϱ am nächsten kommen. Die Tabellen II und III zeigen, daß die

Tabelle II. Berechnung der ϱ-Werte des Benzols nach den Messungen von Rădulescŭ und Ţilenschi an der Desorptionsisotherme bei 10°. Packungseffekte.

P_r mm	$r \cdot 10^{-9}$ cm	$(r_{n+1} - r_n) \cdot 10^{-9}$ cm	$\frac{r_{n+2} - r_n}{2} \cdot 10^{-9}$ cm	n	$\frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm	$\varrho \cdot 10^{-9}$ Literatur
15,8						
15,8						
16,0						
15,8						
(15,9)						
(Mittel)	208,6	—	—	10	20,9	20,6
13,8						
13,6						
(13,7)						
(Mittel)	182,7	25,2	—	9	20,3	20,6
12,2						
12,2						
(12,2)						
(Mittel)	166,6	16,1	21,0	8	20,8	20,6
9,4						
9,2						
9,5						
9,7						
9,5						
9,6						
9,2						
9,6						
9,3						
9,4						
9,2						
(9,4)						
(Mittel)	139,0	27,6	21,8	7	19,8	20,6
7,8						
7,7						
7,7						
7,7						
7,4						
(7,6)						
(Mittel)	122,5	20,6	22,0	6	20,4	20,6
5,1						
5,2						
5,2						
5,3						
5,2						
(5,2)						
(Mittel)	101,9	20,6	18,5	5	20,4	20,6
		Mittelwerte	20,8		20,4	

experimentellen Ergebnisse fast genau den Erwartungen der Theorie entsprechen.

Tabelle III. Wiederholung der obigen Versuche.

P_r	$r \cdot 10^{-9}$ cm	$(r_{n+1}-r_n) \cdot 10^{-9}$ cm	$\frac{r_{n+2}-r_n}{2} \cdot 10^{-9}$ cm	n	$\frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm	$\varrho \cdot 10^{-9}$ (theoretisch)
15,9						
16,0						
(15,95)						
(Mittel)	208,6	—	—	10	20,9	20,6
13,6						
13,8						
13,6						
13,5						
(13,6)						
(Mittel)	181,6	27,0	—	9	20,2	20,6
11,7						
11,7						
11,8						
(11,7)						
(Mittel)	161,5	20,1	23,5	8	20,7	20,6
9,6						
8,9						
9,0						
9,0						
8,9						
(9,0)						
(Mittel)	135,1	26,4	21,7	7	19,3	20,6
7,6						
7,6						
7,7						
7,7						
(7,7)						
(Mittel)	123,4	11,7	19,0	6	20,6	20,6
Mittelwerte		21,3	21,0		20,3	
Mittelwert aus beiden Meßreihen					20,7	

§ 4. Die Bestimmung der Gestalt der Umhüllenden und der Anordnung der Moleküle in den Kapillarschichten.

Wir sind also zu dem berechtigten Schluß gekommen, daß die „Umhüllenden" Revolutionsflächen entsprechen, die durch eine schnelle Umdrehung der Moleküle um die eigene Achse entstehen; daß deren Querschnitt senkrecht zur Rotationsachse sicher kreisförmig ist und daß diese Kreise im paucimolekularen Gebiet und an der Kapillaroberfläche sich berühren. Dies gibt uns eine erste Handhabe zu einer quantitativen Verfolgung der Erscheinungen.

Zuerst müssen wir aber folgende Frage beantworten:

„Um welche Achse dreht sich das Molekül bei der Bildung der Umhüllenden?"

Die kinetisch und energetisch wahrscheinlichste Antwort lautet: Die bevorzugte Achse ist die, die dem kleinsten „Molekülvolumen" φ und der kleinsten Rotationsenergie entspricht. Des Weiteren entspricht diese bevorzugte Achse einer Symmetrieachse des Moleküls (sofern eine solche vorhanden ist).

Dadurch sind nun die Moleküle in mechanischer Hinsicht als Kreisel zu betrachten. Weiter bedingt diese Annahme eine derartige Stellung der Kreiselachsen, daß diese sich bei genügender Annäherung untereinander und mit der Kapillarachse parallel und möglichst normal zur Kapillaroberfläche einstellen.

Auch über die Gestalt solcher Umhüllenden läßt sich nun manches mit Bestimmtheit sagen: sie stellen für die meisten Moleküle „Zylindroide" dar, seltener flache „Diskoide", noch seltener (bei sehr symmetrischen und gedrungenen Molekülen wie CCl_4 z. B.) Kugeln.

Jetzt können wir endlich die Meßergebnisse von Rădulescŭ und Ţilenschi dem Verständnis näher bringen, quantitativ verwerten und sogar deren ϱ-Verhältnis im voraus berechnen.

Nehmen wir für Benzol und für Benzylchlorid als wahrscheinlichste Lagerung der Atome im Raume die klassischen Formeln an, dann ergeben sich wie die Fig. 3a, b, c und 4 anschaulich zeigen, für Benzol 7 mögliche Rotationsachsen, die drei verschiedenen Gruppen, x, y, z, entsprechen; für Benzylchlorid aber nur eine einzige, die der Gruppe x entspricht.

Die Gestalt der Umhüllenden für Benzol wäre für die x-Achse ein „Zylindroid", für die y- und z-Achsen mehr oder weniger abgeplattete „Diskoide".

Die Querschnittsradien ϱ der beiden letzteren sind gleich. Der Radius des ersten aber kleiner: nämlich im Verhältnis $\varrho \cdot \cos 30^0$.

Für Benzylchlorid bekommen wir aber nur ein Zylindroid, dessen Radius $\varrho_{C_7H_7Cl}$ gleich $\varrho_{C_6H_6} \cdot \cos 30^0$ beträgt. Das heißt in Worten ausgedrückt, daß die aus den Desorptionstreppen errechneten ϱ-Werte für Benzylchlorid höchstens gleich dem Benzolradius ϱ aber noch wahrscheinlicher kleiner als ϱ ist, nämlich in dem Verhältnis:

$$\varrho_{(C_7H_7Cl)} = \varrho_{(C_6H_6)} \cdot \cos 30^0.$$

Da das kleinste Volumen der diskoiden Form (Fig. 4c unten) entspricht, müssen wir erwarten, daß die ϱ-Werte diesen quantitativen Verhältnissen entsprechen.

Dies wird vom Experiment tatsächlich glänzend bestätigt, wie die beiliegende Tabelle IV bezeugt. Die Diskrepanzen der zahlenmäßigen Ergebnisse waren keineswegs solche: Sie finden im obigen ihre natürliche und notwendige quantitative Erklärung.

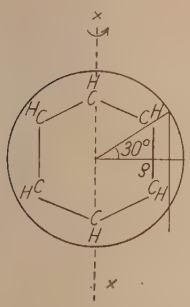


Fig. 3a
Bevorzugte Rotationsachse $x\,x$. Gestalt der Umhüllenden: Zylindroid; Radius des Querschnittes: $\varrho \cdot \cos 30°$.

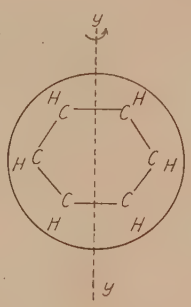


Fig. 3b
Bevorzugte Rotationsachse $y\,y$. Gestalt der Umhüllenden: Abgeplattetes Sphäroid; Radius des wirksamen Querschnittes: ϱ.

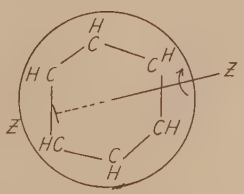


Fig. 3c
Bevorzugte Achse $z\,z$. Gestalt der Umhüllenden: Diskoid; Radius des Querschnittes: ϱ.

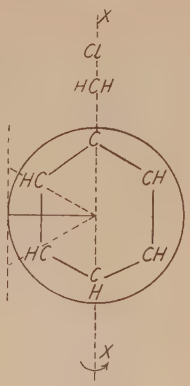


Fig. 4
Umhüllende des Benzylchlorids. Gestalt: Zylindroid; Radius des wirksamen Querschnittes: $\varrho \cdot \cos 30°$.

Tabelle IV. Bestimmung des Molekularradius von Benzylchlorid aus den Desorptionsisothermen des Benzylchlorids bei 17°. Drei Meßreihen (1, 2, 3).

P_r mm			$r \cdot 10^{-9}$ cm			n	$\frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm		
1	2	3	1	2	3		1	2	3
—	0,093	0,088	—	187	182	10	—	18,7	18,2
0,074	0,075	0,075	166	168	168	9	18,4	18,6	18,6
0,053	0,052	0,054	145	143	146	8	18,1	18,0	18,2
0,035	0,035	0,036	124	124	125	7	17,7	17,7	17,8
0,023	—	0,021	108,5	—	104,0	6	18,1	—	17,3
0,012	—	—	91,5	—	—	5	18,3	—	—

Mittelwert 18,1.

Berechnet aus dem Benzolradius nach der Formel $\varrho_{C_7H_7Cl} = \varrho_{C_6H_6} \cdot \cos 30° \; \varrho_{C_7H_7Cl} = 20{,}7 \cdot \cos 30° = 17{,}9$.

§ 5. Packungseffekte in spaltförmigen, planparallelen Kapillaren.

Im ausgesprochen paucimolekularen Gebiet dürften die spaltförmigen Kapillarräume mit planparallelen Wänden überhandnehmen, denn sie entsprechen den Spaltungsflächen der Kristalle und werden von den entsprechenden ebenen Molekulargittern der Kristallite gebildet, sei es durch echte mechanische Spaltung, wie bei glimmerartigen Kristallen, sei es durch schichtenweises Zerfressen der Atomgitterebenen, wie es bei der Aktivierung der hocherhitzten Kohle höchstwahrscheinlich der Fall ist.

Laut Satz (7) (Paragraph 1), wird der Druck in solchen Kapillaren durch die Formel (6) angegeben.

$$\varrho = \frac{4\,\sigma M}{RTD} \cdot \frac{1}{n(\ln P - \ln P_r)}. \qquad (6)$$

Nun gestalten sich bei solchen planparallelen Spalten die feineren Packungseffekte wesentlich einfacher und übersichtlicher als in runden bzw. unregelmäßigen Kapillaren. Es sind in diesem

Falle gut ausgebildete „Zwischentreppen" in den Isothermen zu erwarten, aus deren Werten sich die Molekularradien ebenfalls berechnen lassen.

Die Verhältnisse lassen sich durch die Fig. 5 a, b, c, d, e für eine fünfschichtige planparallele Flüssigkeitslamelle veranschaulichen. Bei ein-

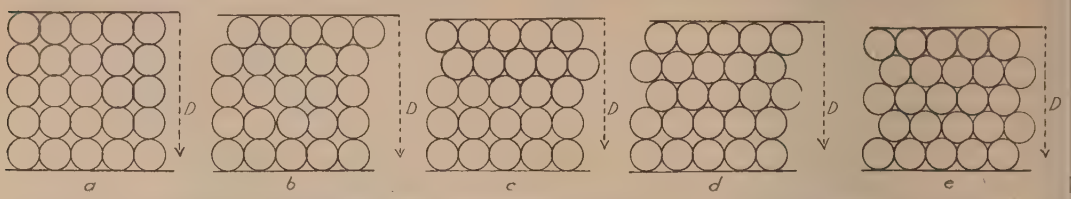


Fig. 5. Zylindroide „Umhüllende" in spaltförmigen Kapillaren. 5 mögliche Packungen bei immer kleiner werdendem Durchmesser D. $D_a - D_b = 2\varrho\,(1 - \cos 30^0)$.

Tabelle V. Molekularradius des CCl_4 aus Burrage's Isothermen*).

P_r mm	$r \cdot 10^{-9}$ cm	$\Delta = r_n - r_{n-1} \cdot 10^{-9}$ cm	$\varrho = \frac{\Delta}{0{,}18348} \cdot 10^{-9}$ cm	n	$\varrho' = \frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm
7,14 7,15 (Mittel **7,145**)	150,02	—	—	6	25,0
6,60 6,60 **(6,60)** Mittel	145,88	4,14	22,6	6	
6,00 6,00 **(6,00)** Mittel	141,18	4,70	25,6	6	
5,48 5,48 **(5,48)**	136,98	4,20	22,9	6	
5,18 5,24 5,22 5,18 5,24 5,22 5,23 **(5,18) (5,24) (5,22)**	134,50 134,96 134,80	2,48 2,02 2,18!		5	26,9 26,9 26,9
4,58 4,70 4,71 4,58 4,71 4,71 4,58 4,70 4,70 **(4,58) (4,70) (4,71)**	129,38 130,42 130,52	5,12 4,54 4,28	27,9 24,7 23,3	5	25,9 26,1 26,1
4,10 4,12 4,00 4,10 4,12 4,18 4,10 4,12 4,12 4,10 4,12 **(4,10) (4,12) (4,13)**	125,10 125,28 125,36	4,28 5,14 5,16	23,3 28,0 28,1	5	25,0 25,0 25,1
3,54 3,56 3,59 3,54 3,57 3,59 3,54 3,58 3,54 3,58 3,56 3,57 3,56 **(3,54) (3,57) (3,56)**	119,82 120,20 120,02	5,28 5,46 5,36	28,8 29,8 29,1	5	24,0 24,0 24,0
3,08 3,02 — 3,08 3,01 — 3,06 3,03 — 3,02 — — 3,02 — — **(3,05) (3,02)**	114,92 114,62	4,90 5,20	26,9 28,3	5	23,0 23,0
		Mittelwert für Δ 4,84	Daraus ϱ im Mittel 26,4		Aus den obigen Werten ϱ im Mittel = 26,3

Aus den „Volltreppen" nach Rădulescŭ und Rădulescŭ im Mittel: **26,1.**

*) Siehe a. a. O.

facher Betrachtung der Figuren sieht man sofort, daß 5 Molekülreihen fünf verschiedene immer kleinere Kapillarbreiten einnehmen können.

Die Dicke der Schichten nimmt regelmäßig um den gleichen Betrag 2Δ ab. Zwischen der Größe Δ und dem Molekularradius ϱ bestehen, wie leicht ersichtlich, folgende Beziehungen:

Für zylindroide und diskoide Umhüllende (wie in Fig. 5) gilt die einfache Beziehung (7)

$$\varrho = \frac{\Delta}{1 - \cos 30^0} = \Delta \left(\frac{1}{0{,}13400}\right). \qquad (7)$$

Für Kugeln aber, bei Annahme dichtester Kugelpackung, gilt die Beziehung (8)

$$\varrho = \Delta \frac{\cos 30^0}{2\cos 30^0 - \sqrt{2}} = \Delta \frac{1}{0{,}18348}. \qquad (8)$$

Für eine Schicht mit n Molekülen sind insgesamt n solcher Zwischentreppen zu erwarten. Ihr regelmäßiges Auftreten weist auf das Überhandnehmen solcher äußerst kleiner Spalten im Adsorbentium hin. Dies ist in der Tat häufig der Fall und äußert sich, wie zu erwarten war, besonders bei sehr kleinen Spalträumen. Die Gültigkeit der Formel (7) oder der Formel (8) erlaubt uns, zu entscheiden, ob die Umhüllende zylindroid oder kugelig ist.

In letzter Hinsicht stellen die schönen Messungen von Burrage[12]) an CCl_4 in aktiver Kohle und Silikagel ein Schulbeispiel dar, sowohl was die Vollständigkeit der „Zwischentreppen"-Anzahl betrifft als auch für die Anwendbarkeit der Formeln (7) und (8) zur Entscheidung der Frage, ob die CCl_4-Umhüllende ein Zylindroid ist oder eine Kugel darstellt. Die Entscheidung fällt wie man sieht zugunsten der Kugelform.

Unsere eigenen sorgfältigen dynamischen Messungen haben für CCl_4 aus den Haupttreppenwerten $26 \cdot 10^{-9}$ cm ergeben. Aus den Δ-Werten aus Burrage's Messungen ergibt sich fast dieselbe Zahl, wie die beiliegenden Tabellen V u. VI es eindeutig erweisen.

Tabelle VI. CCl_4-Desorptionswerte an Silikagel nach den Bestimmungen von Burrage.

P_r mm	$r \cdot 10^{-9}$ cm	$\Delta \cdot 10^{-9}$ cm	n	$\frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm	ϱ aus Δ ber.
7,96	156,2	—	6	26,0	—
7,44	152,2	4,0	6	25,3	22,0
6,28	143,4	8,8 (Dop.)	6	23,8	24,0
5,10	133,8	9,6 (Dop.)	6	22,3	26,2
4,60	129,6	4,2	5	25,9	23,0
3,70	120,1	9,6 (Dop.)	5	24,0	26,2
	Mittel	4,5		24,5	24,5

§ 6. Energetische Verhältnisse in der kapillaren Schicht.

Da im Inneren einer normalen Flüssigkeit die Moleküle bedeutend weiter voneinander entfernt sind als in der Kapillarschicht und infolgedessen außer den Rotationsbewegungen um die bevorzugten Achsen noch die Translationsbewegungen vorhanden sind und eine große Rolle spielen (wie sie sich in den Brown'schen Bewegungen am anschaulichsten äußern), müssen wir schließen, daß die mittlere kinetische Energie der Moleküle in der normalen Flüssigkeit bedeutend größer sein muß als in den paucimolekularen Schichten. Daraus folgt unmittelbar, daß die Arbeit für die isotherme Überführung eines Gramm-Moleküls Flüssigkeit in Dampf für paucimolekulare Schichten bedeutend größer sein muß als für die normale Flüssigkeit. Dies wird durch das Experiment weitgehend bestätigt, wie folgende Meßergebnisse es klar beweisen.

Tabelle VII. Abnahme der inneren freien Energie in den paucimolekularen Schichten durch die Zunahme der Wärmetönung U gemessen. (Methode der integrierten vant' Hoff-Isochore.) CCl_4 für 273,2 abs. ber. Statische Messungen.

T_1	T_2	P_1 mm	P_2 mm	U. ber. cal.
273,2	278,2	33,44	43,44	7.630 ($r = \infty$)
273,2	279,05	5,24	8,02	11.564 cal.
273,2	282,1	5,25	10,84	11.916 cal.
273,2	278,2	1,16	1,80	12.715 cal.
273,2	279,45	1,00	1,73	12.750 cal.
273,2	286,00	0,88	2,66	12.850 cal.

§ 7. Die Grenzen des Diskontinuitäts-Gebietes.

Nach den obigen Ausführungen sind in diesem Gebiet die Desorptions- und Adsorptionsisothermen paucimolekular unstetig und bestehen aus treppenförmigen Absätzen. Unter Außerachtlassung der Packungseffekte haben Rădulescŭ und Ţilenschi für Benzol bei 10° die Lage der „Treppen" der Desorptionskurve des Benzols bei 10° berrechnet. Die Tabelle VIII zeigt die Ergebnisse der Rechnung.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, vermindern sich die Unterschiede der P_r-Werte dauernd mit wachsendem n, derart, daß sie oberhalb 50 ϱ fast unmerklich werden. Schon unter diesen vereinfachten Annahmen mußte die Desorptionskurve bald in eine scheinbar kontinuierliche über-

[12]) L. I. Burrage, J. physic. Chem. **37**, 33, 505 (1933).

Tabelle VIII.

n	$r \cdot 10^9$ cm	P_r mm	n	$r \cdot 10^9$ cm	P_r mm
5	103,0	5,4	19	391,4	26,0
6	123,6	7,8	20	412,0	26,8
7	144,2	10,0	21	432,6	27,5
8	164,8	11,9	22	453,2	28,1
9	185,4	13,9	23	473,8	28,7
10	206,0	15,7	24	494,4	29,2
11	226,6	17,3	25	515,0	29,7
12	247,2	18,8	26	535,6	30,2
13	267,8	20,1	27	556,2	30,7
14	288,4	21,5	28	576,8	31,1
15	309,0	22,4	29	597,4	31,5
16	329,6	23,4	30	618,0	31,9
17	350,2	24,3	50	1030,0	36,8
18	370,8	25,2	51	1050,6	36,95

gehen. Zieht man nun in Betracht, daß bei höheren n-Werten verschiedenartige Packungen in immer größerer Anzahl auftreten können, so dürften sich die Intervalle noch beträchtlicher verringern. Es ist infolgedessen mit Sicherheit zu erwarten, daß bereits bei kleineren n-Werten die Unstetigkeiten der Kurven verschwinden werden. Außerdem haben Rădulescŭ und Ţilenschi noch eine andere Erscheinung außer Acht gelassen: das Entstehen der Unstetigkeiten ist vor allem dem Bestreben der Molekeln, in den paucimolekularen Kapillarschichten sich möglichst eng aneinander zu drängen, zuzuschreiben. Wie wir aber gesehen haben, verschwindet diese Neigung im Inneren einer polymolekularen Flüssigkeit. Infolgedessen dürften sich die Flüssigkeitsmoleküle in etwas weiteren Kapillaren allmählich immer mehr voneinander entfernen, um sich dem normalen Zustand zu nähern. Dies ist eine weitere Ursache für das Verwischen der erwarteten „Treppen". Es ist infolgedessen von vornherein wahrscheinlich, daß oberhalb 20 ϱ nur vereinzelt und unter besonderen Umständen Andeutungen von Unstetigkeiten anzutreffen sind.

Sehr sorgfältige erneute Messungen an Benzol und CCl_4 ergaben, daß obige Erwägungen tatsächlich zutreffen. Von etwa 250—300 $\cdot 10^{-9}$ cm an sind bei reinen Flüssigkeiten in runden Kapillaren keinerlei Andeutungen von Unstetigkeiten angetroffen worden. Das experimentelle Studium wird jedenfalls weiter fortgesetzt.

Mit diesen Betrachtungen eng verknüpft ist auch die Frage nach der Dicke der Kapillarschicht im allgemeinen, d. h. die Dicke des Flüssigkeitsfilmes an der Phasengrenze, wo die Moleküle eng gepackt liegen. Diese scheint nach dem Obigem etwa 10—15 ϱ zu betragen, was mit den anderweitigen Schätzungen ziemlich gut übereinstimmt.

§ 8. Kritische Schlußbemerkungen.

Es mögen noch einige eventuelle Fehlerquellen angezeigt und ihre Bedeutung geschätzt werden.

Betrachten wir zuerst die Stilisierung der physikalischen Vorgänge selbst als die interessanteste Fehlerquelle.

Da haben wir vorausgesetzt, daß im paucimolekularen Gebiet die Spaltweiten eine kontinuierliche Wertreihe darstellen. Dies mag eventuell für die regelmäßigen Spalten eines Glimmerpulvers mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Dagegen erscheint diese Annahme unwahrscheinlich für die Spalten, die in einer hocherhitzten Kohle bei der Aktivierung entstehen. Diese Spalten sind größtenteils durch die Einwirkung des Wasserdampfes auf die graphitoiden Kohlekristallite entstanden. Darin werden die Kohlenstoffatome der Gitterebenen schichtenweise zerfressen, so daß die Spaltbreite unstetig wächst, nämlich um je eine Gitterdicke, so daß die Spalten nur um die Dicke einer solchen C-Atomschicht wachsen können. Diese Größe mußte für die Gestaltung und für die Werte der Treppen mitbestimmend sein. Diese Erwägungen wurden bei der Auswertung von Burrage's Messungen der Einfachkeit halber absichtlich außer Acht gelassen. Erst spätere eingehende vergleichende Studien an verschiedenen Substanzen werden Aufschluß darüber geben können.

Eine andere nicht unbedeutende Fehlerquelle, die schon jetzt der Rechnung leicht zugänglich ist, wäre folgende.

Die in der thermodynamischen Formel (1) auftretende Dichte D der Flüssigkeit gilt für die kapillare Schicht und im paucimolekularen Gebiet sicherlich nicht mehr. D ist dort, wegen der Verdichtung der Moleküle, bedeutend größer. Führt man die Korrektion in der Formel (1) ein, so bekommt man für ϱ noch etwas kleinere Werte. Die Frage nach der grundsätzlichen Berechtigung dieser Korektur scheint aber nicht ganz so leicht zu beantworten zu sein, wie es auf den ersten Blick scheint. Deshalb wurde auch von dieser Korrektion vorläufig abgesehen und die Diskussion darüber einer anderen Veröffentlichung vorbehalten. Jedenfalls kann das Außerachtlassen derselben der Bündigkeit der theoretischen Schlüsse keinen Abbruch tun.

Experimenteller Teil.

Die Bestimmungen der Desorptionsisothermen wurden nach zwei grundverschiedenen Methoden ausgeführt:

a) Nach einer dynamischen Methode, die in der Arbeit von Rădulescŭ und Ţilenschi eingehend beschrieben ist[13]).

Abänderungen derselben werden in einer späteren Veröffentlichung eingehend beschrieben: statt der coulometrischen Bestimmung des Volumens wurde auch die fluometrische und als mitführendes Gas wurde statt Wasserstoff reiner Stickstoff verwendet.

Bei der Bestimmung für Halogene, Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff usw., wurden außerdem, statt der Adsorption durch aktive Kohle, chemische Bestimmungen ausgeführt.

b) Eine andere statische Bestimmungsmethode, wobei die P_r-Werte kathetometrisch gemessen wurden, wird später eingehend beschrieben werden.

Zusammenfassung.

Aus dem Studium der Desorptionsisothermen von Dämpfen reiner Stoffe werden folgende Sätze theoretisch und experimentell bewiesen:

a) In den paucimolekularen Schichten ist die Entfernung der Moleküle viel kleiner als im Inneren der normalen Flüssigkeit und die „umhüllenden Protektionsflächen" berühren sich.

b) Dasselbe gilt auch für die kapillare Schicht, die die Phasengrenze Flüssigkeit—Dampf darstellt.

c) Die Gestalt der „Protektionsflächen" und die bevorzugten Umdrehungsachsen einerseits, die numerische Berechnung der Verhältnisse gewisser Dimensionen dieser Protektionsflächen andrerseits lassen sich theoretisch und experimentell in gute Übereinstimmung bringen.

d) Die verschiedenen Packungseffekte in flachen Kapillaren werden rechnerisch und experimentell in guter Übereinstimmung bestimmt.

e) Die Änderung der inneren Energie U innerhalb des Gebietes paucimolekularer Kapillaren wird experimentell bestimmt.

f) Apparaturen zur bequemen und sicheren Bestimmung der Desorptionswerte werden beschrieben.

[13]) Siehe a. a. O.

Optische Untersuchungen über das Flüssigkeit-Dampfgleichgewicht in kapillaren Systemen.[1])

Von Frau M. B. Coelingh, Bilthoven (Holland).

(Eingegangen am 8. April 1939)

1. Die Bindung der Flüssigkeit in nicht quellenden Gelen.

Wenn wir die Flüssigkeitsaufnahme und -Abgabe bei verwittertem Glase richtig verstehen wollen, müssen wir zuvor die analoge Erscheinung bei Gelen, insbesondere bei nicht quellenden Gelen, näher untersuchen, weil es sich herausstellen wird, daß beide einander in hohem Grade ähnlich sind.

Die klassischen Untersuchungen van Bemmelen's (1) am Gel der Kieselsäure sind von Zsigmondy (2) in folgender Weise erklärt worden: das Gel ist von zahllosen Poren durchsiebt, so fein, daß die Dampfspannung p_r der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit meßbar tiefer liegt als der normale Wert p_∞. Sobald also der Dampfdruck über dem Gel unterhalb p_r sinkt, entleeren sich die Kapillaren plötzlich, und in der Dampfspannungsisotherme erscheint ein Knick; bei der Befeuchtung findet das Umgekehrte statt, aber mit einer gewissen „Hysterese".

Aus der Spannung bei welcher der Knick auftritt, berechnete Zsigmondy den Radius der Kapillaren[2]), welche er sich zylindrisch vorstellte, nach der Formel

$$r = \frac{2 M \sigma}{\varrho R T \cdot \ln \frac{p_\infty}{p_r}},$$

in welcher σ = Kapillaritätskonstante, M = Molekulargewicht des Dampfes, ϱ = Dichte der Flüssigkeit. — Um die Hysterese zu erklären, machte er die Annahme, die Befeuchtung sei anfänglich noch unvollkommen wegen der an der Kapillarwand adsorbierten Luft, der Meniskus habe also einen endlichen Randwinkel.

Zusammen mit seinen Schülern konstruierte Zsigmondy einen Vakuumapparat (3) (kürzere Einstellzeit, Ausschließen der Luft und des Wasserdampfes) und stellte eine Reihe schöner Untersuchungen an, welche seine Theorie in überzeugender Weise bestätigten. Messungen mit verschiedenen Flüssigkeiten ergaben dasselbe

[1]) Auszug aus der holländischen Dissertation (Utrecht 1938).

[2]) Abgesehen von der Dicke δ der adsorbierten Flüssigkeitsschicht.

totale Porenvolum (4) und denselben Halbmesser der Kapillaren (5). Auch die Erklärung der Hysterese betrachtete er als bewiesen, weil dasselbe Gel im Vakuumapparat eine etwas schmalere Hystereseschleife zeigte als in Luft (5). Es müßten dann aber die Trocknungskurven in beiden Fällen übereinstimmen, nur die Befeuchtungskurven sollten verschieden sein. Dagegen stellt es sich heraus, daß der Unterschied für beide Kurven ungefähr gleich groß ist; es scheint also nicht unmöglich, daß derartige kleine Unterschiede durch andere Ursachen zu erklären sind. Zsigmondy's Theorie der Hysterese kann kaum als wirklich bewiesen betrachtet werden; in der letzten Zeit sind wiederholt Bedenken gegen diesen Punkt geäußert worden, aber eine bessere Erklärung wurde dennoch nicht gegeben.

In der auf Zsigmondy und Bachmann folgenden Periode wurde fast immer mit „aktiver Kohle" und mit „aktivierten Gelen" gearbeitet; die letzten waren während 48 Stunden bei ungefähr 300° C erhitzt. Sobald man diese Aktivierung anwendet, ändern sich die Resultate vollkommen: wie es sich aus folgender kleiner Übersicht der Literatur ergibt, zeigt nur Wasser noch Treppen und Hysterese, alle übrigen Kurven bekommen das Aussehen typischer Adsorptionsisothermen.

Autor	Sorbens	Sorptiv	Kurvenform
Patrick (6)	Aktives Silikagel	Viele organische Flüssigkeiten	Keine Hysterese, keine Treppen
		Wasser[3])	Hysterese, Treppe
Katz (8)	Aktive Kohle	Wasser	Hysterese, Treppe
Kubelka (9), (10)	Aktive Kohle	Organische Flüssigkeiten	Keine Hysterese, keine Treppen
		Wasser	Hysterese, Treppe
Lambert c. s. (11), (12), (13), (14)	Aktives Silikagel	Organische Flüssigkeiten	Keine Hysterese, keine Treppen
		Wasser	Hysterese, Treppe
	Aktives Eisenoxydgel	Alle Flüssigkeiten	Hysterese, Treppe

[3]) An CO_2 und SO_2 bei tiefen Temperaturen wurden Spuren von Treppen gefunden (7).

Dennoch versuchen diese Forscher im allgemeinen den Begriff der Kapillarkondensation festzuhalten; das Fehlen von Treppen erklären sie durch Veränderlichkeit im Durchmesser der Kapillaren, oder sie denken sich diese nicht mehr als Zylinder, sondern als Zwischenräume zwischen aufeinander gepackten Körnern. Das Fehlen der Hysterese erklären sie durch die völlige Entfernung von permanenten Gasen oder Wasserdampf bei der Aktivierung, ohne aber genau zu begründen, warum diese Gase einen so großen Einfluß auf die Form der Kurve ausüben. Außerdem ist es befremdend, daß dieselben Gase nicht schaden sollen, wenn sie in kontinuierlichem Strom um das Gel herum strömen („Dynamische Methode"). Das abweichende Verhalten des Wassers versucht Kubelka dadurch zu verstehen, daß er die Befeuchtungskurve als „Normal" betrachtet, und für die Trocknungskurve Siedeverzug annimmt: also geradezu das Entgegengesetzte der Theorie Zsigmondy's.

Wenn die Meßergebnisse nicht mit der Erwartung übereinstimmen, wird dies einem Druck von hunderten Atmosphären in den Kapillaren zugeschrieben, welcher die Dichte und die Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit beeinflussen soll. Aus seiner Theorie hatte Zsigmondy dagegen gefolgert, es herrsche in der Flüssigkeit in den Kapillaren gerade ein großer negativer Druck, ein Zug!

Aus der Übersicht über Untersuchungen und Theorien ergibt sich, daß vor allem folgende Fragen zu beantworten sind:

1. Wie konnte Anderson solche gut übereinstimmende Porenradien finden,

a) wenn es ein Irrtum wäre, die Trocknungskurven anstatt die Befeuchtungskurven miteinander zu vergleichen?

b) wenn die ganze Hysterese und die Treppen nur „Schmutzeffekte" wären?

2. Wie kommt es, daß Bachmann bei allen Flüssigkeiten dasselbe Porenvolum findet, Kubelka aber nicht?

3. Ist der Druck innerhalb der im Gel enthaltenen Flüssigkeit positiv oder negativ?

4. Was geschieht, wenn ein Gel „aktiviert" wird?

5. Wie kann man die ganz besondere Rolle des Wassers bei dem späteren Arbeiten verstehen?

6. Wie kommt es, daß Hysterese und Treppen immer zusammen auftreten?

In Paragraph 4 werden wir versuchen, auf diese Fragen Antwort zu geben.

2. Verwandtschaft zwischen verwittertem Glas und nicht quellenden Gelen.

Die hier beschriebene Untersuchung wurde durch die zufällige Entdeckung einer Flasche veranlaßt, welche an der Innenseite mit einer wunderbar gleichmäßig verwitterten Schicht bedeckt war; deren chemische Zusammensetzung und die Vorgeschichte der Flasche sind nicht bekannt; für einen ganz anderen Zweck war die Flasche sorgfältig mit heißer Chromsäure gereinigt, mit dem Dampf kochenden Wassers gespült und mit 94proz. Alkohol gefüllt. Der obere leere Teil der Wand bedeckte sich jetzt mit einer Alkoholschicht, welche glänzende Interferenzfarben zeigte. Alsbald wurde es klar, daß der Alkohol kapillar in der Gel-Schicht gebunden war, welche auch nach der Reinigung noch die ganze Wand der Flasche bedeckte; die ganze Erscheinung ähnelte in jeder Hinsicht der Flüssigkeitsaufnahme und -Abgabe bei Gelen, welche im vorigen Paragraphen beschrieben wurde.

Es schien mir lohnend, diese Erscheinung zu verfolgen, weil es sich herausstellte, daß die Schicht so vollkommen homogen war, wie man wohl kaum jemals größere Gelstücken wird herstellen können, und weil dieser Umstand wichtig ist für die richtige Festlegung der Dampfspannungsisotherme. Bis jetzt wurde dabei so vorgegangen, daß man das Gel in einem Raum konstanter relativen Dampfspannung ließ, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, und dann die Menge der sorbierten Flüssigkeit bestimmte, entweder durch wägen oder durch messen: also gebraucht man hierfür nicht zu kleine, noch gut manipulierbare Stückchen Gel. In unserem Falle aber wird die Kurve dadurch festgelegt, daß wir als Funktion des relativen Dampfdrucks die Interferenzfarben beobachten, welche durch Zusammenwirkung des an der vorderen und an der hinteren Seite der Gelschicht reflektierten Lichtes entsteht; hieraus wird dann die Menge der sorbierten Flüssigkeit beurteilt. Anstatt einer Menge von der Ordnung eines cm^3 brauchen wir nur eine äußerst dünne Schicht (0,25 μ), von welcher wir die Dampfspannungskurve an jeder Stelle bestimmen können. Es wird sich herausstellen, daß diese Methode wohl gewisse Nachteile hat, aber auch eigenartige Vorteile, wodurch sie die auf anderer Weise erhaltenen Resultate ergänzen kann.

Da es nicht gelang, eine so schön gleichmäßig verwitterte Schicht künstlich herzustellen, wurden die meisten Experimente mit der einen schon beschriebenen Flasche durchgeführt: diese wird weiterhin kurz „die Flasche" genannt. Später wurden noch etwa 30 andere verwitterte Flaschen gesammelt; diese zeigten alle die wesentlich gleichen Erscheinungen, obwohl meistens nicht so gleichmäßig als die erste Flasche. Anscheinend handelt es sich also um eine bei verwittertem Glase sehr gewöhnliche Erscheinung.

Nachdem erst Messungen mit Alkohol ausgeführt wurden, wurden später auch andere Flüssigkeiten untersucht. Es wird sich herausstellen, daß die Erscheinungen sowohl qualitativ als quantitativ übereinstimmen.

Die Art der optischen Erscheinung.

Daß die schönen Farben auf der Wand der Flasche in der Tat Interferenzfarben sind, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen:

1. Die Farbe ändert sich mit dem Reflexionswinkel in genau derselben Weise, wie man bei Newton'sche Farben im reflektierten Licht erwarten muß.

2. Im durchgelassenen Lichte sind keine Farben zu sehen (weil das zweimal reflektierte Licht zu schwach ist gegenüber dem direkt durchgelassenen).

3. Im ungefähr senkrecht reflektierten Lichte ist ein bestimmter Teil der Flasche bald Orange, bald gesättigt Purpur, bald blaß Lila, bald Weiß. Zwischen den drei ersten Farben fehlen manchmal die Übergänge, aber zwischen Lila und Weiß kann man immer die ganze Reihe Newton'sche Farben der verschiedenen Ordnungen unterscheiden. Wird die Schicht auf den Spalt eines Taschenspektroskops abgebildet, so sieht man in bekannter Weise bei diesen höheren Ordnungen deutlich sich die Maxima und Minima im Spektrum verschieben und an Anzahl zunehmen. Die erstgenannten Farben zeigen nur ein einziges Minimum im sichtbaren Teil des Spektrums und gehören also einer niedrigen Ordnung an (Fig. 1).

Einfluß von Temperaturunterschieden.

Durch lokale Erwärmung kann man die Farbe der Schicht verändern. Dies ist aber kein direkter Einfluß der Temperatur, sondern der Temperaturunterschiede, welche zwischen den verschiedenen Teilen der Flasche bestehen. Man gehe von einer lilafarbigen Schicht aus und erwärme eine bestimmte Stelle der Wand durch Anlegen des Fingers: daselbst entsteht ein purpurner Fleck der sich schnell ausbreitet und der durch eine scharfe Grenze vom Lila getrennt ist. Nach einigen Augenblicken erscheint in der Mitte des Purpurs ein orangefarbiges Fleckchen, scharf gegen Purpur begrenzt, und das sich selbst auch wieder ausbreitet, so daß bald vom Purpur nur ein Saum übrig bleibt. Innerhalb der orangen

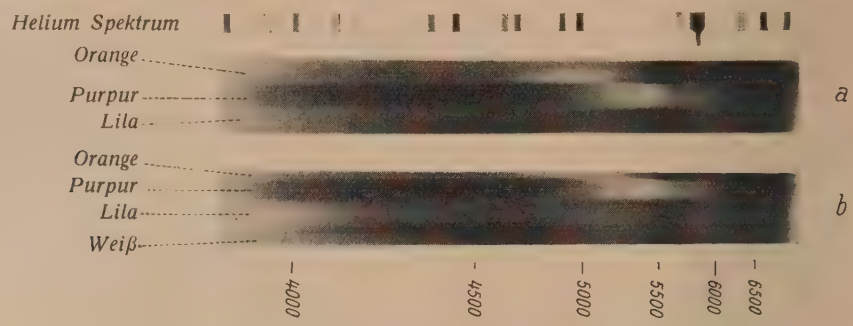


Fig. 1. Interferenzerscheinungen an verwittertem Glas.
Spektren der verschiedenen farbigen Gürtel bei der Trocknung.

Farbe folgen unscharfe Übergänge nach Rostbraun, Blaßgrüngelb und schließlich Grünbraun.

Folgende Regel ist allgemein:

Ist A die kälteste Stelle der Flasche, so ist die Schicht (Gel + Alkohol) daselbst am dicksten (Weiß höherer Ordnung). Wird A wärmer als die Umgebung, so ändert sich bei einzelnen, genau bestimmten Temperaturunterschieden die optische Dicke der Schicht, erst diskontinuierlich, dann allmählich, bis schließlich die Farbe (grünbraun) sich nicht mehr ändert: anscheinend ist die Schicht trocken. Durch spätere Messungen wurde bestätigt, daß die Temperaturunterschiede im Moment des Farbenumschlags fast unabhängig von der mittleren Beobachtungstemperatur sind; dies war bei den späteren Messungen von Nutzen (§ 3). Weil diese Temperaturunterschiede aber auch die relative Dampfspannung in der Nähe des Punktes A bestimmen, und zwar unabhängig von der Beobachtungstemperatur selbst, können wir schließen: die Farbe eines Punktes der Schicht wird durch den daselbst herrschenden relativen Dampfdruck bestimmt.

Die scharfen Grenzen.
Die Dampfspannungskurve.

Die eben beschriebenen Grenzen Lila-Purpur und Purpur-Orange, welche bei der Trocknung entstehen, wurden mit dem Mikroskop untersucht bei einer Vergrößerung 100 und blieben haarscharf. Auf der Tafel sieht man rechts einige direkte Photographien einer erwärmten Wandstelle, links die danach angefertigten Zeichnungen, welche nach dem Objekt gemalt sind.

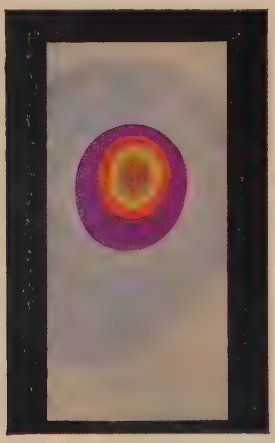
Solch ein farbiger Fleck ist tatsächlich eine anschauliche Wiedergabe der Dampfspannungskurve: von innen nach außen nimmt die Temperatur allmählich ab, der relative Dampfdruck dagegen zu. Für eine qualitative Betrachtung genügt es, anstatt der relativen Dampfspannung vorläufig den Abstand vom Mittelpunkt als Koordinate zu gebrauchen[4]). Die einzelnen Farben stimmen mit den diskontinuierlich sich ändernden optischen Dicken überein. Vorläufig sei dahin gestellt, ob es die geometrische Dicke der Schicht ist oder der Brechungsexponent, welcher sich ändert, wenn die Poren des Gels sich mit Alkohol füllen.

Um also qualitativ die Dampfspannungskurve zu erhalten, zeichnen wir die aus der Farbe geschlossene optische Dicke als Funktion des Abstandes vom Zentrum des Flecks.

Beim Trocknen der Schicht schlägt die Farbe diskontinuierlich von Lila nach Purpur und von Purpur nach Orange um, während sie sich von Orange nach Grünbraun bald schneller, bald langsamer, aber allmählich ändert. Die Trocknungskurve hat also zwei scharfe Treppen und außerdem noch einzelne abgerundete Abstufungen (Fig. 2).

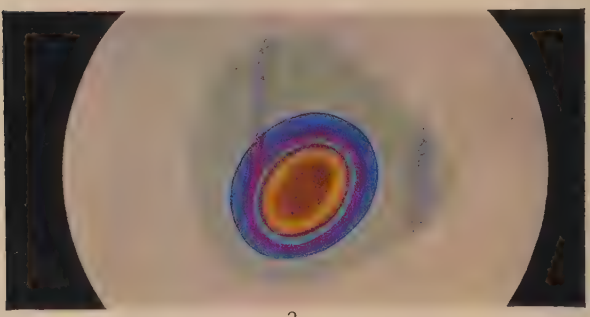
Wenn wir nach dem Anbringen einer lokalen Erwärmung die Wand wieder abkühlen lassen, verschwinden die scharfen Grenzen wieder (Tafel, Aufnahme 2): Orange geht allmählich in Purpur über, und Purpur allmählich in Lila. Dies stimmt mit der Hysterese überein, welche van Bemmelen entdeckt hat: die Befeuchtungskurve unterscheidet sich von der Trocknungskurve durch die Abrundung der Treppen. Kann man die Menge des sorbierten Alkohols aus der Farbe, die relative Dampfspannung aus dem gemessenen Temperaturunterschied berechnen, so kann man die Sorptionskurve quantitativ zeichnen.

[4]) In den verschiedenen Abhandlungen über diesen Gegenstand findet man die Koordinatachsen nicht immer in derselben Weise orientiert. Im Gegensatz zur Schule van Bemmelen's und Zsigmondy's werden wir sie überall so zeichnen, wie es bei eigentlichen Adsorptionsisothermen üblich ist

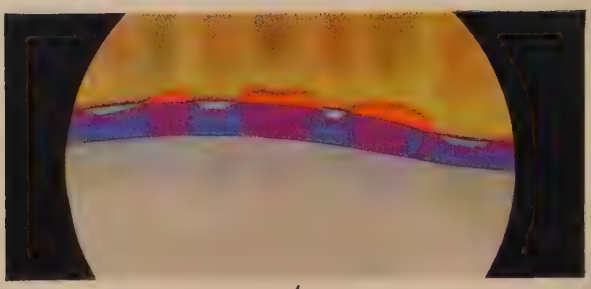


1

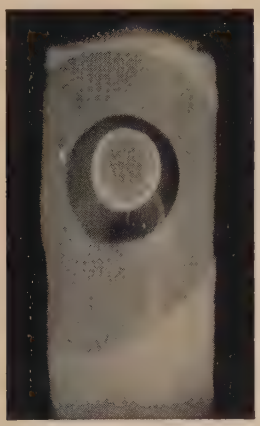
2



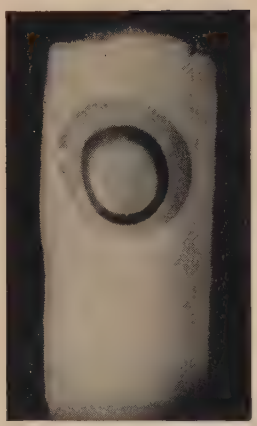
3



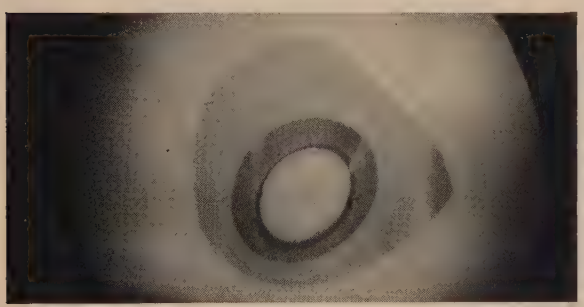
4



1. Durch lokale Erwärmung ist gerade ein Fleck entstanden. Verdampfung mit scharfen Treppen. „Purpurgebiet."



2. Der Fleck ist im Begriff zu verschwinden. Innen, Kondensation ohne scharfe Treppen; Hysterese.



3. Ein gerade in einem „blauen Gebiete" entstandener Fleck

4. Das Korrespondieren zwischen den Farben in „blauen" und in „purpurnen" Gebieten (abwechselnde vertikale Streifen). Vertikaler Temperaturgradient.

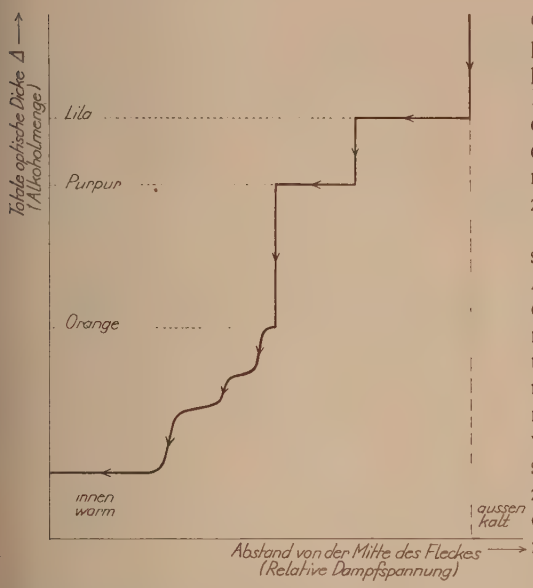


Fig. 2. Qualitative Darstellung der Dampfspannungskurve bei der Trocknung verwitterten Glases.

3. Die Dampfspannungsmessungen.

Die Apparatur.

Um eine willkürliche, genau bekannte Dampfspannung herzustellen, wurde das Prinzip der kalten Wand gewählt. Als kalte Wand diente die Flüssigkeitsoberfläche in der Flasche, welche immer etwa 0,5—1,0° unter Zimmertemperatur abgekühlt wurde.

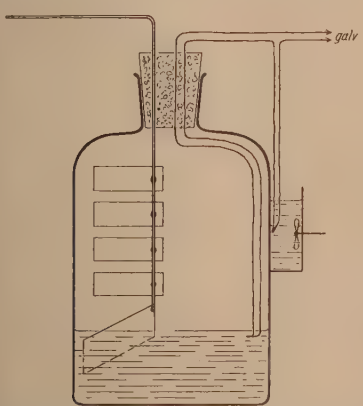


Fig. 3. Apparatur zur Messung der Sprünge in der Dampfspannungskurve (schematischer Durchschnitt).

Es wurde bei Atmosphärendruck gearbeitet; um dafür zu sorgen, daß die Dampfspannung überall denselben absoluten Wert hatte (und zwar gleich der Sättigungsspannung war, welche zur Temperatur der Flüssigkeit unten in der Flasche paßte), wurde eine Rühreinrichtung durch den Hals der Flasche geschoben; diese rührte sowohl den Dampf als auch die Flüssigkeit. Die Fähnchen an der Rührstange wurden beim Einführen nach unten gerichtet, dann wieder in die horizontale Lage gedreht.

Um die Temperatur der beobachteten Wandstelle genau regulieren zu können, wurde auf der Außenseite der Flasche eine Messingküvette von etwa 10 · 10 cm² und 3 cm Dicke gekittet, welche mit Wasser gefüllt wurde. Der Temperaturunterschied zwischen dem Wasser in der Küvette und der Flüssigkeit unten in der Flasche wurde mittels eines Thermoelementes und eines Galvanometers gemessen; pro Grad betrug der Ausschlag 4 cm, er konnte aber auch bis 2 cm reduziert werden. Außerdem wurde die Temperatur des Wassers noch mit einem Quecksilberthermometer annähernd bestimmt. Zum elektrischen Erwärmen des Wassers diente eine Heizspirale in der Küvette, während eine gleichmäßige Temperaturverteilung mittels eines kleinen Rührers erhalten wurde. Geschah dies Aufwärmen nicht zu schnell, so nahm die Wand der Flasche innerhalb der Meßgenauigkeit die Temperatur des Wassers an (siehe weiter unten). Zum Kühlen des Wassers genügte es, den Heizstrom auszuschalten oder zu schwächen, aber den Rührer drehen zu lassen: durch die Verdampfung an der Oberfläche kühlte das Wasser langsam ab.

Die Meßmethode. Die Genauigkeit.

Wir wollen jetzt mit unserer Apparatur die Temperaturunterschiede genau messen, bei welchen die Sprünge in der Interferenzfarbe auftreten und daraus die Werte der relativen Dampfspannung berechnen. Während die meisten Forscher isotherm arbeiten, war es in unserem Falle viel einfacher, die Temperatur der beobachteten Wandstelle zu variieren: die große Flüssigkeitsmenge unten in der Flasche blieb von selbst auf etwa derselben Temperatur, während die Temperatur der kleinen Wassermenge in der Küvette leicht elektrisch reguliert werden konnte. Wie schon erwähnt wurde, waren die kennzeichnenden Temperaturunterschiede fast unabhängig von der Beobachtungstemperatur selbst. Unsere bei nicht ganz konstanter Temperatur erhaltenen Kurven werden also praktisch mit den eigentlichen Dampfspannungsisothermen übereinstimmen.

Um zu untersuchen, ob die beobachtete Stelle der Wand wirklich der Temperatur des

Wassers in der Küvette folgte, wurde in der Nähe desselben Umschlagpunktes mit verschiedenen Geschwindigkeiten erwärmt, und bei jedem dieser Experimente der Temperaturunterschied beim Umschlag abgelesen. Es stellte sich heraus, daß dieser immer gleich gefunden wurde, solange die Geschwindigkeit unterhalb 0,1° pro Minute blieb; dann folgte also die Wand genügend genau der Temperaturzunahme des Wassers. Zur Sicherheit wurde im folgenden immer erwärmt und gekühlt mit Geschwindigkeiten, welche in der Nähe des Umschlagpunktes 0,02—0,05° pro Minute nicht überschritten. Die Aufnahme einer vollständigen Dampfspannungskurve kann auf diese Weise in einigen Stunden geschehen, während mit den früheren Methoden für jeden Punkt der Kurve einige Wochen oder (bei Arbeiten im Vakuum) wenigstens ein oder zwei Tage gewartet werden mußte: diese langen Einstellzeiten waren nötig für die Diffusion des Dampfes innen im Gel; die dünne Schicht dagegen, mit welcher wir arbeiten, stellt sich praktisch augenblicklich ein. Daß auch die Wärmeleitung längs der Wand nicht störte, wird bewiesen durch die Gleichzeitigkeit des Farbumschlags über die ganze an der Küvette grenzenden Oberfläche, mit Ausnahme eines schmalen äußeren Saumes, der weiterhin unbeachtet blieb.

Nullpunktskontrolle.

Beim Anfang eines jeden Experimentes wurde zuerst die Küvette bis unter die Temperatur der Flüssigkeit in der Flasche gekühlt, so daß sie die Rolle der kalten Wand übernahm. Es wurde dann genau beobachtet, bei welchem Temperaturunterschied die Kondensation auf der Wand anfing, was aus der Änderung der Farbe zu ersehen war. Gab es keine störenden Umstände, so wurde der Temperaturunterschied immer gleich 0,00° gefunden: bei $t_{Küv}—t_{Alk} = —0{,}01°$ sah man nach einiger Zeit, wie das Lila der Wand durch blaß Blau und blaß Grün in Weiß höherer Ordnung überging; durch erneuertes Erwärmen bis + 0,01° aber verschwand der Alkohol wieder von der Wand und wurde das Weiß wieder Lila. In dieser Weise war der Nullpunkt leicht mit einer Genauigkeit von 0,01° zu ermitteln. Diese Kontrolle wurde am Anfang jedes Experimentes ausgeführt, manchmal auch am Schluß. Tatsächlich mißt man auf diese Weise, ob die Dampfspannung in der Flasche die Sättigungsspannung bei der Temperatur der Flüssigkeit ist. Jede Undichtigkeit im Halse der Flasche, eine zu hohe oder zu tiefe Temperatur der Flüssigkeit in der Flasche im Verhältnis zur Zimmertemperatur, ungenügende Temperaturgleichheit im Zimmer, wodurch einzelne Teile der Wand eine zu tiefe Temperatur bekamen, ein unglücklicherweise auf die Flasche gefallener Tropfen, welcher die Wand örtlich abkühlte; alle solche Fehlerquellen verursachten Verschiebungen des Nullpunkts und wurden bei der Nullpunktskontrolle entdeckt. Wenn der Nullpunkt verschoben war, wurde niemals mit Messen angefangen, bevor man die Ursache aufgefunden hatte.

Bei richtiger Lage des Nullpunktes aber konnten die Temperaturunterschiede beim Umschlagpunkt mit einer Genauigkeit von 0,01° bis 0,02° gemessen werden, welche Genauigkeit nur durch das Fehlen eines Thermostates und durch kleine Ungleichmäßigkeiten der Schicht begrenzt wurde.

Die Trocknungskurve für Alkohol.

Nachdem die Nullpunktskontrolle ausgeführt ist und die Anfangstemperatur abgelesen, wird das Wasser in der Küvette langsam erwärmt, während auch in der Flüssigkeit und im Dampf gerührt wird. Die Temperaturunterschiede Küvette—Flüssigkeit ($t_1—t_F$), wobei Lila in Purpur umschlägt, und ($t_2—t_F$), wobei Purpur in Orange übergeht, werden auf der Galvanometerskala abgelesen. Bei weiterem Erwärmen folgen noch rostbraune, grüngelbe und grünbraune Abtönungen; diese Farben gehen aber allmählich in einander über, so daß das letzte Stück der Trocknungskurve mit dieser Methode nicht sehr genau gemessen werden kann. Obwohl vorläufige Messungen den Eindruck gaben, daß die Erscheinung auch in diesem Gebiete gut reproduzierbar ist, wurde von dieser Messung vorläufig abgesehen.

Die Methode ist so empfindlich, daß selbst in der wunderbar homogenen Schicht kleine Strukturunterschiede zum Vorschein kamen; immer vollzogen sich die Farbumschläge etwa früher bei den kleinen Ritzen in der Schicht oder die neue Farbe erschien erst in zahllosen Tüpfchen, welche sich beim sehr langsamen Erwärmen ausbreiteten, bis das ganze Gebiet sich verfärbt hatte, aber welche vollkommen unveränderlich blieben, solange der Temperaturunterschied konstant war. Es ist zweifellos ein Vorteil unserer Methode, daß wir sozusagen für jede individuelle Stelle der Wand die Dampfspannungskurve bestimmen können, während bei der üblichen Methode nur das Mittel der verschiedenen Kurven gefunden wird, und die Schärfe der Treppen unvermeidlich verloren geht. Immer haben wir sowohl den Temperaturunterschied $(t—t_F)'$ gemessen, bei welchem die neue Far-

gerade erschien, als auch den Temperaturunterschied $(t—t_F)''$, bei welcher die alte Farbe ganz verschwunden war: aus diesen Zahlen kann man die Gleichmäßigkeit der Schicht beurteilen.

Tabelle I, Farbe beim Anfang: Lila.

$t_0 =$		22,0	20,0	18,0	23,5	9,0	10,0	10,0
purpurne Tüpfchen	$(t_1—t_F)'$	1,61	1,60	1,61	1,60	1,63	1,63	1,62
ganz Purpur	$(t_1—t_F)''$	1,65	1,65	1,66	1,65	1,70	1,69	1,70
orange Tüpfchen	$(t_2—t_F)'$	2,71	2,72	2,73	2,72	2,72	2,74	2,73
ganz Orange	$(t_2—t_F)''$	2,75	2,77	2,78	2,75	2,79	2,80	2,77

Absichtlich wurden sehr verschiedene Beobachtungstemperaturen gewählt. Man beachte, wie klein der Einfluß auf die Temperaturunterschiede ist!

Die Befeuchtungskurve für Alkohol; Hysterese.

Wenn wir nach Trocknung der Schicht den Temperaturunterschied $t—t_F$ wieder abnehmen lassen, nimmt die Schicht aufs neue Flüssigkeit auf. Die Befeuchtungskurve unterscheidet sich von der Trocknungskurve durch das Fehlen von Diskontinuitäten; die Treppen sind abgerundet und außerdem verschoben. Beim Durchlaufen einer vollständigen Dampfspannungskurve (Trocknung + Befeuchtung) wird eine Hysteresisschleife beschrieben.

Fig. 4 bezieht sich auf eine Messung bei 20°. Die Pfeile geben die Richtung an, in welcher die

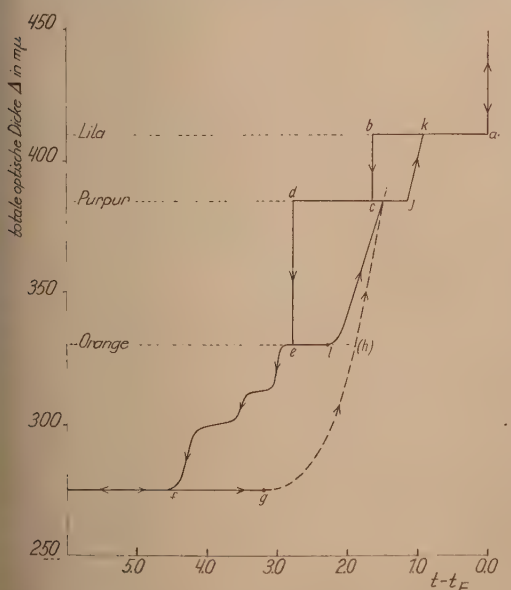


Fig. 4. Trocknungs- und Befeuchtungskurve der verwitterten Schicht, Hysterese. Die sorbierte Flüssigkeit ist Alkohol.

Kurven durchlaufen werden. Die gezeichnete Trocknungskurve bezieht sich auf die 2. Spalte der Tabelle I. Beim Bestimmen der Befeuchtungskurve entstehen ähnliche Schwierigkeiten wie beim Teil *ef* der Trocknungskurve: auch hier ändert sich die Farbe ohne Sprünge als Funktion des Temperaturunterschiedes. Dennoch war es in diesem Falle möglich, mittels folgender spezieller Methodik wenigstens die Lage einzelner wichtiger Punkte genau zu messen.

Wir wollen vom Punkte *f* ausgehen, wo die Schicht ganz trocken ist, und versuchen, den Punkt *g* zu bestimmen, wo sie wieder anfängt, Flüssigkeit aufzunehmen. Wir schalten den Heizstrom der Küvette aus und lassen die Temperatur der Wand sinken. Jetzt erwärmen wir die Wand ab und zu örtlich, am einfachsten mit dem Finger, den wir ins Wasser tauchen und gegen die Wand halten. Solange der Punkt *g* noch nicht erreicht ist, ändert sich die Farbe an der erwärmten Stelle nicht; sobald aber die Schicht an *g* vorbei gekommen ist und die Flüssigkeitsaufnahme angefangen hat, sehen wir sie an der vom Finger berührten Stelle wieder auftrocknen, und es entsteht ein kleiner Unterschied in der Farbe. Weil die Kurve bei *g* noch fast horizontal verläuft, ist die Messung nicht sehr genau (Tabelle II); dennoch können wir mit Sicherheit sagen, daß Trocknungs- und Befeuchtungskurve hier nicht zusammenfallen, während andere Forscher im Gebiete der eigentlichen Adsorption keine Hysterese fanden. Es handelt sich hier anscheinend um eine verwickeltere Erscheinung.

Folgen wir der Befeuchtungskurve weiter. Punkt *h* ist kaum richtig zu messen, weil die Farbe bei der Befeuchtung niemals das schöne gesättigte Orange zeigt, welches bei der Trocknung so ausgeprägt war, sondern durch blassere lachsfarbige Nuancen in Purpur übergeht.

Den Punkt *i* bestimmen wir wie folgt. Wir gehen aus von dem Gleichgewichtszustande $t—t_F = 0$, und folgen der Trocknungskurve bis etwa Mitte zwischen *c* und *d*: die Schicht ist jetzt purpur. Erwärme die Schicht örtlich mit dem Finger, bis sie daselbst trocken wird: wir sehen einen

Tabelle II. Befeuchtungskurve bei $t = 20^0$.

g nicht mehr ganz trocken	$t_g—t_F$	3,2	3,1	3,2	
l nicht mehr ganz Orange	$t_l—t_F$	2,3	2,3	2,4	
i wieder ganz Purpur	$t_i—t_F$	1,51	1,50	1,50	1,51
j nicht mehr ganz Purpur	$t_j—t_F$	1,14	1,15	1,16	1,16
k wieder ganz blaß Lila	$t_k—t_F$	0,93	0,94	0,94	0,94

grünbraunen Fleck mit orangefarbigem Saum auf einem purpurnen Hintergrunde. Entferne den Finger jetzt, und halte die Temperatur zuerst konstant, bis die berührte Stelle wieder die Temperatur des Wassers angenommen hat, obwohl ihre Farbe noch nicht die der Umgebung ist. Lasse jetzt die Temperatur des Wassers sinken, bis dieser Farbenunterschied gerade verschwunden ist, und lese in diesem Augenblick $t—t_F$ auf der Galvanometerskala ab. Punkt *i* ist jetzt erreicht und kann auf diese Weise sehr genau gemessen werden. Es ist auffallend, daß die Stelle, welche ganz trocken gemacht worden war, und der orangefarbige Saum gleichzeitig verschwinden: die Kurven *defghi* und *deli* begegnen einander also genau im Punkte *i*.

Der Punkt *l* (bzw. *j*) wird nach derselben Methode wie *g* bestimmt, jetzt aber von einem Punkte links von *e* ausgehend (bzw. von einem Punkt auf *cd*), anstatt von *f*.

Bei der Bestimmung von *k* finden wir, daß auch hier die von *f*, *e* und *c* ausgehenden Befeuchtungskurven genau zusammenfallen: man möchte annehmen, daß in *k* (bzw. in *i*) unabhängig vom verfolgten Weg die Schicht immer wieder in denselben Zustand zurückgekehrt ist wie vor dem Farbumschlag *bc*. Daß noch einige Vorbehalte zu machen sind, wird sich in einem folgenden Paragraphen herausstellen.

Trocknungskurven, von verschiedenen Punkten der Befeuchtungskurve ausgehend: „Zwischenkurven".

Man durchlaufe die Kurve *abcdelm* und erwärme dann noch einmal die Wand, so daß von *m* aus eine neue Trocknungskurve durchlaufen wird. Wir messen jetzt *n* und *o* nach der folgenden Methode.

Nachdem wir erst den Nullpunkt in der üblichen Weise bestimmt haben, erwärmen wir das Wasser in der Küvette langsam, bis der beobachtete Teil der Wand die Kurve *abc* durchlaufen hat, also purpur geworden ist. Jetzt sorgen wir, daß die Temperatur der Küvette fortwährend einen festen t_m zwischen t_l (= 2,30) und t_i (= 1,50) beibehält. Wir erwärmen mit dem Finger eine Stelle des Beobachtungsgebietes, bis ein „Fingerabdruck" erscheint, und lassen diese Stelle dann wieder die Temperatur t_m der Küvette annehmen: sie hat jetzt die Kurve *c'delm* durchlaufen, während übrigens die ganze Schicht im Punkte *c'* in der Nähe von *c* geblieben ist: wir haben einen orange oder karminfarbigen Fleck auf purpurnem Grund. Jetzt erwärmen wir die ganze Küvette langsam und beobachten, wann der Kontrast zwischen Fleck und Umgebung ziemlich plötzlich zunimmt (*n*), und wann der Fleck endlich wieder ganz die orange Farbe angenommen hat (*o*). Der Punkt *n* ist nicht leicht zu messen, weil hier unser Gedächtnis nachhelfen muß, um die Änderung des Kontrastes zu beurteilen; am besten gelingt es, wenn wir diese Messung ziemlich schnell ausführen. Der Punkt *c* dagegen läßt sich ziemlich gut festlegen: sobald der Temperaturunterschied 2,30° erreicht, machen wir einen zweiten orangefarbigen Fleck neben dem ersten: dieser bleibt Orange, weil sein Zustand durch einen Punkt auf *el* wiedergegeben wird; durch Vergleichen des ersten und des zweiten Flecks läßt sich leicht beurteilen, wann der erste Fleck wieder ganz Orange ist.

Sowie die Kurve *m*, *n*, *o* kann man auch die Kurve *p*, *q*, *r* bestimmen (Fig. 5). In dieser Weise

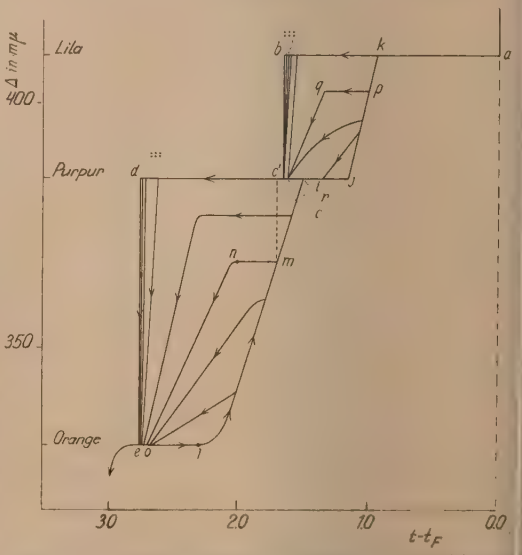


Fig. 5. Trocknungskurven, welche von verschiedenen Punkten der Befeuchtungskurve ausgehen: „Zwischenkurven".

wurde nun eine Reihe Experimente an Alkohol ausgeführt, bei welchen wir von verschiedenen Punkten m und p ausgingen und jedesmal die charakteristischen Stellen der Kurven bestimmten.

Die „Verdampfungskeime".

Ursprünglich haben wir uns m zwischen i und l vorgestellt. Aus der Tabelle III aber sieht man, daß m auch rechts von i vorkommen kann; und gerade dort begegnen wir einer merkwürdigen neuen Erscheinung. Wir wählen zuerst den Ausgangspunkt m an der Stelle i, bei einem Temperaturunterschiede von 1,50°. Wir machen einen Fingerabdruck, der gerade verschwindet, wenn er wieder die Temperatur der umgebenden Wand angenommen hat. Jetzt erwärmen wir die ganze Küvette; es geschieht nichts Besonderes ... bis bei 2,62°, der schon verschwundene Fleck aufs neue sichtbar wird; anfänglich ist er kaum von seiner Umgebung zu unterscheiden, seine Grenze ist scharf, aber der Farbunterschied gering. Beim weiteren Erwärmen nimmt dieser Unterschied zu, und bei 2,74° ist das Orange wieder ganz erreicht. Wählen wir m bei 1,20°, dann wiederholt sich die Erscheinung, der erst verschwundene Fleck erscheint aber nur bei 2,72°, gleichzeitig mit den ersten Tüpfeln im umgebenden Felde und geht zwischen 2,72° und 2,75° schnell aber doch kontinuierlich von Purpur nach Orange über. Hatten wir m bei 1,15° gewählt, so erscheint er bei 2,75° wieder. Wurde aber noch weiter abgekühlt, so ist der alte Zustand wieder ganz erreicht: der Fleck erscheint nicht mehr wieder. Es scheint also, daß die Befeuchtungskurve nicht nur von l bis i steigt, sondern daß sie unter einer ganz kleinen Neigung bis zum Punkte $t—t_F = 1{,}15°$ durchgezogen werden muß: nur dann ist die horizontale Linie jd wirklich erreicht und die Schicht in den Anfangszustand zurückgekehrt. Merkwürdigerweise aber unterscheidet sich der bei 1,15° verschwundene und bei 2,75° wiedererschienene Fleck dadurch, daß er aus einer großen Zahl orange Tüpfelchen auf purpurnem Grunde besteht, welche sich bei zunehmender Temperatur schnell ausbreiten und ineinanderfließen: schon bei 2,76° ist der ganze Fleck orange, noch kaum 0,01° vor seiner Umgebung.

Tabelle III. „Zwischenkurven", gemessen an Alkohol bei $t = 20°$. ::: bedeutet: der Fleck ist beim Wiedererscheinen getüpfelt.

m	n	o	p	q	r
1,15	2,75:::	2,76	0,80	1,64:::	1,65
1,20	2,72	2,75	0,86	1,62:::	1,65
(i) 1,50	2,62	2,74	0,88	1,60	1,65
1,59	2,3	2,72	(k) 0,94	1,55	1,62
1,70	2,0	2,70	1,00	1,35	1,62
1,79	1,8	2,68	1,05	1,05	1,62
2,01	2,0	2,65	1,07	1,07	1,35
(l) 2,30	2,30	2,30	(j) 1,15	1,15	1,15

Obwohl der getüpfelte Fleck nur in einem äußerst kleinen Temperaturgebiet ($t—t_F$) vorkommt, ist seine Bildung viele Male beobachtet und vollkommen sichergestellt; durch Anbringen eines Temperaturgradienten kann man die Beziehung untersuchen zwischen der Temperatur, bis zu welcher abgekühlt worden war und der Anzahl der Tüpfel, welche sich beim folgenden Trocknen bilden. Aus Fig. 6, welche den Effekt

Fig. 6. Abnahme der Anzahl Keime durch vorherige Temperaturerniedrigung. Wo die Schicht am meisten abgekühlt worden ist, erscheint die kleinste Anzahl farbige Tüpfel.

eines vertikalen Temperaturgradienten zeigt, ersieht man, daß die kleinste Anzahl Tüpfel dort erscheint, wo am tiefsten abgekühlt worden war (siehe auch Diss. S. 37 und 38). Hieraus folgt, daß die scheinbar gleichmäßige Mischfarbe bei den nicht getüpfelten Flecken dadurch entsteht, daß die Tüpfel zu fein und zahlreich sind, um mit dem unbewaffneten Auge aufgelöst zu werden. Anscheinend geht das Trocknen immer von einer bestimmten Anzahl „Verdampfungskeimen" aus; deren Anzahl nimmt ab, je tiefer das Gel der Befeuchtungskurve entlang abgekühlt war; beim Folgen einer Zwischenkurve wachsen die Keime, je mehr die Temperatur steigt. — Die eigentliche Wirkungsweise der Verdampfungskeime ist hiermit noch nicht begreiflich: jedenfalls scheint es, daß die Zeit bei der Erscheinung keine Rolle spielt: ein bestimmter getüpfelt purpurner Fleck auf lilafarbigem Grund konnte z. B. während einer halben Stunde vollkommen unverändert erhalten werden, weil es gelang, die Temperatur konstant zu halten. Bei der Diskussion werden wir die Frage der Verdampfungskeime noch weiter besprechen.

Obwohl während der ersten Meßreihen die ganze Erscheinung vollkommen scharf reproduzierbar war, entstand später durch Einwirkung von Wasser auf die Schicht eine Änderung der Struktur und der optischen Dicke. Die Stellen der Wand, welche durch Wasserdampf befeuchtet waren, hatten ihre Interferenzfarben geändert, während die Stellen, welche unter dem Spiegel des flüssigen Wassers gestanden hatten, nicht nur eine neue Farbe bekommen, sondern auch eine ihrer Treppen verloren hatten! Gleichzeitig waren alle charakteristischen Temperaturunterschiede verschoben.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die stattgefundenen Farbänderungen:

Tabelle IV.

Alte Farben	Nach Einwirkung des Wasserdampfs		Nach Einwirkung flüssigen Wassers
	Stellen A	Stellen B	Stellen E
blaß Lila	blaß schmutzig Orange	blaß schmutzig Orange	blaß Blau
gesättigt Purpur	gesättigt Goldgelb	sehr helles Blau	gesättigt Dunkelbau
gesättigt Orange	sehr helles Gelb	sehr helles Gelb	gesättigt Dunkelblau
trocken: Grünbraun	trocken: blaß Grün	trocken: blaß Grün	trocken: sehr dunkel Violett

An diesen verschiedenen Stellen wurden Dampfspannungsmessungen ausgeführt, welche man in folgender Tabelle zusammengestellt findet. Zur Vereinfachung sind nur Mittelwerte der verschiedenen Messungen in der Nähe von 20° mitgeteilt.

Tabelle V. Einfluß von Wasserdampf und von Wasser auf die Struktur der Schicht.

	Vor Einwirkung des Wassers	Nach Einwirkung von Wasserdampf				Nach Einwirkung von Wasser
	Anfangsfarbe blaß Lila	A schmutziges Orange	B schmutziges Orange	C blaß Lila	D schmutziges Orange	E blaß Blau
$(t_1—t_F)'$	1,60	2,46	2,51	1,63	2,0	1,3
$(t_1—t_F)''$	1,65	2,49	2,55	1,95	2,20	1,77
$(t_2—t_F)'$	2,72	2,49	2,49	—	2,53	Zweite Treppe
$(t_2—t_F)''$	2,77	2,51	2,51	2,80		fehlt

Durch die Einwirkung des Wasserdampfes hat also $t_1—t_F$ zugenommen, $t_2—t_F$ abgenommen. Während die Abnahme gering ist und überall ungefähr gleich, ist die Zunahme ziemlich groß und variiert mehr oder weniger kontinuierlich von der einen Stelle der Wand zur anderen. Bei dem Teil der Wand, an welchem vor der Einwirkung des Wassers beobachtet wurde, unterscheiden wir jetzt Gebiete, wo gerade noch $t_1—t_F < t_2—t_F$ ist (A-Gebiete), von Stellen, wo schon $t_1—t_F > t_2—t_F$ (B-Gebiete): in den A-Gebieten entleeren sich die zwei Gruppen Poren, in der bis jetzt beschriebenen Folgeordnung; in den B-Gebieten ist die Folgeordnung gerade umgekehrt[5]).

Die Gebiete C, D und E wurden gerade oberhalb und gerade unterhalb der Stelle gewählt, wo sich der Wasserspiegel befunden hat. Im Gebiete E waren die Änderungen am größten: hier wird nur eine Treppe beobachtet; aus den Übergängen nach C und D ergibt sich, daß die zwei Treppen hier zusammenfallen.

Sehr interessant ist die Befeuchtungskurve für die A- und B-Gebiete. Die hellgelbe Farbe geht bei beiden über Goldgelb zurück, ohne daß noch Blau erscheint: die beiden Gebiete unterscheiden sich bei der Befeuchtung nicht voneinander, deren Verwandtschaft muß also wohl sehr groß sein. Bei den C- und D-Gebieten

[5]) Dies bemerkt man besonders schön, wenn man auf einem ausgedehnten Teil der Wand einen schwachen Temperaturgradienten anbringt, etwa in vertikaler Richtung (Fig. 7). Die Kurve t_2 ist dann eine Linie konstanter Temperatur, während t_1 sich um diese hinschlängelt.

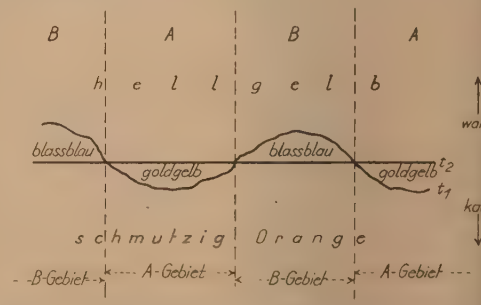


Fig. 7. Farben, welche durch Anöringen eines verti kalen Temperaturgradienten entstehen; das Kor respondieren der Farben in A- und in B-Gebieten

verläuft die Befeuchtung ungefähr wie bei den A-Gebieten, während für die E-Gebiete alles dadurch einfacher ist, daß es nur eine Treppe gibt.

Tabelle VI. Befeuchtungskurven nach Einwirkung des Wasserdampfes; $t_0 = 24{,}0$.

A	l	nicht mehr ganz Hellgelb	2,2
	j	nicht mehr ganz Goldgelb	1,6
	i	Hellgelb = ungesättigt Goldgelb	1,5
	k	alles wieder schmutzig Orange	1,3
B	l	nicht mehr ganz Hellgelb }	2,2
	l^*	nicht mehr ganz Hellblau }	
	i	Hellgelb = ungesättigtes Goldgelb aus A }	1,5
	i^*	Hellblau wieder ganz schmutzig Orange }	
	k	Hellgelb wieder ganz schmutzig Orange . .	1,3

Bestimmung des Kapillarhalbmessers. Messungen an verschiedenen Flüssigkeiten.

Wir haben angenommen, daß bei verwittertem Glase die Sprünge in der Trocknungskurve durch die plötzliche Verdampfung der Flüssigkeit aus einer Gruppe Kapillaren zu erklären ist, sobald der Dampf nicht mehr gesättigt ist im Verhältnis zum hohlen Meniskus der Flüssigkeit in den Röhrchen. Es sei $\mathfrak{r}$ der Radius einer (zylindrischen) Kapillare, δ die Dicke der adsorbierten Schicht und $r = \mathfrak{r} - \delta$ der Radius des Flüssigkeitsmeniskus; so kann man nach Zsigmondy r aus der Formel

$$r = \frac{2 M \sigma}{\varrho R T} \cdot \frac{1}{-\ln \frac{p_r}{p_\infty}}$$

berechnen. Aus den zwei Sprüngen in der Trocknungskurve sieht man gleich, daß es zwei Gruppen Kapillaren geben muß, jede mit ihrem r; und aus der großen Schärfe dieser Sprünge folgt, wie vollkommen gleichweit und wie rein zylindrisch alle Kapillaren einer Gruppe sind. Um die beiden Radien r_1 und r_2 zu messen, genügt es $\frac{p_r}{p_\infty}$ bei gegebenem T zu bestimmen, während M, σ, ϱ bekannte Konstanten der Flüssigkeit sind. Man sieht leicht, daß bei unseren Messungen $p_r = p\,(t_F)$ und $p_\infty = p\,(t_1)$ bzw. $p\,(t_2)$.

Die Dampfspannungen $p\,(t_F)$, $p\,(t_1)$ und $p\,(t_2)$ können genügend genau aus den Tabellen Landolt-Börnstein's interpoliert werden. Weil die Messungen kaum von der Flüssigkeitstemperatur abhängig waren, betrachteten wir immer t_F als Anfangstemperatur t_0 und stellten $t_1 = t_0 + (t_1 - t_F)$ und $t_2 = t_0 + (t_2 - t_F)$; die sich auf diese Temperaturen beziehenden Werte von p wurden den Tabellen entnommen. Auch für σ, ϱ und T wurden die Werte bei t_1 bzw. t_2 gebraucht. So fanden wir aus den Zahlen der Tabelle V folgende r-Werte:

Tabelle VII. Kapillarradien in mμ.

Vor Einwirkung des Wassers		Nach Einwirkung von Wasserdampf A	B	C	D	Nach Einwirkung von Wasser E
r_1'	10,9	7,11	6,94	10,6	8,75	$r' = 13{,}4$
r_1''	10,6	7,01	6,86	9,00	7,88	
r_2'	6,44	7,01	7,01	}	6,90	
r_2''	6,34	6,94	6,94	6,23	}	$r'' = 9{,}74$

Dazu soll noch bemerkt werden, daß zwar r_1 zwischen r_1' und r_1'' variiert, aber daß für jedes einzelne Flächenelement der Wand seine Schwankung äußerst klein ist (man denke an die scharfen Grenzen!); r_1' und r_1'' bzw. r_2' und r_2'' sind die äußersten Werte im ganzen Beobachtungsgebiet.

Die Existenz der zwei Gruppen Poren, mit ihren so scharf bestimmten Radien, würde auf den Gedanken eines direkten Zusammenhanges mit der Kristallstruktur des Glases bringen, wenn die gefundenen Radien nicht so groß wären; deren Abmessung von 6 bis 12 mμ ist eher von der Größenordnung, wie man es bei interkristallärer Korrosion erwarten würde — aber dann ist die beobachtete große Gleichmäßigkeit nicht mehr so begreiflich. Jedenfalls schien es uns wünschenswert, zur Bestätigung dieser merkwürdigen Ergebnisse den Alkohol in der Flasche durch andere Flüssigkeiten zu ersetzen und jedesmal mit Hilfe der oben benutzten Formel r_1 und r_2 zu bestimmen. Für jede einzelne Flüssigkeit haben die Konstanten M, σ und ϱ neue Werte; wenn die Formel aber richtig ist, muß daraus immer derselbe Wert der Radien erhalten werden.

Wasser. Als Flüssigkeit mit sehr großem σ und sehr kleinem M wurde zuerst Wasser gewählt, — das einen unerwarteten und verhängnisvollen Einfluß auf die Schicht hatte, wie es sich später herausstellte (S. 262). Leider waren die ersten Messungen nach dem Eingießen des Wassers ziemlich ungenau: das Wasser, welches im Laufe der Nacht kondensierte, zog sich beim Trocknen in dicken Tropfen zusammen, deren schon ein einziger genügte, um die Dampfspannung in der Flasche systematisch zu erhöhen und den Nullpunkt zu verschieben. Darum wurde später die

Wand immer sorgfältig getrocknet, und dann konnten die Messungen fast so genau als beim Alkohol ausgeführt werden.

Die Farben der Schicht bei Sorption von Wasser waren fast ganz dieselben als bei der Aufnahme von Alkohol. Durch die Beobachtung der Tropfenbildung bei Kondensation auf der lilafarbigen Schicht könnte man vielleicht auf den Gedanken kommen, das Wasser befeuchte die Schicht nicht vollkommen; dann aber sollten wir für Wasser zu große Kapillarradien finden, während das Gegenteil der Fall ist. Die Möglichkeit einer Erklärung der Hysterese durch unvollkommene Befeuchtung wird übrigens noch weiter unten diskutiert werden.

Weil die Schicht sich durch Einwirkung des Wassers in der ersten Zeit fortwährend änderte, wurden in der folgenden Tabelle die Versuchsergebnisse in chronologischer Folge mitgeteilt.

Tabelle VIII. Kapillarradien in mμ, aus Messungen an Alkohol und Wasser berechnet, von links nach rechts chronologisch geordnet.

		Alkohol	Wasser	Wasser	Alkohol	Alkohol
A-Gebiete	r_1'	10,9	10	6,86	7,11	7,11
	r_1''	10,6	9	6,73	6,98	7,01
	r_2'	6,44	6,5			
	r_2''	6,34	6,2	6,54	6,80	6,94
B-Gebiete	r_1'	10,9	10	6,54	6,80	6,94
	r_1''	10,6	9	6,40	6,62	6,86
	r_2'	6,44	6,5	6,73	6,98	7,01
	r_2''	6,34	6,2	6,54	6,80	6,94

Obwohl die ersten Messungen mit Wasser nicht sehr genau waren, sieht man deutlich, daß für Messungen an Wasser und Alkohol, welche unmittelbar aufeinander folgten, die Werte von r_1 und r_2 immer kleiner sind für Wasser als für Alkohol. Anscheinend ist die verwitterte Schicht nicht ganz starr, so daß die Wände der Kapillaren unter dem Druck der kapillaren Kräfte etwas nachgeben; diese ziehen in der Tat die Röhrchen zusammen und sind gerade bei Wasser mit seiner großen Kapillaritätskonstanten sehr stark.

Diese Auffassung wird durch die Beobachtung bestätigt, daß man beim Bestimmen des Nullpunktes die sich abkühlende lilafarbige Schicht, noch bevor der Nullpunkt erreicht ist, sich allmählich schon etwas bläulich verfärben sieht. Wenn der relative Dampfdruck zunimmt, wird der Meniskus soviel weniger hohl, als er mit der Dampfdruckzunahme übereinstimmt, der kapillare Druck längs der Wände der Röhrchen und der Zug senkrecht dazu werden kleiner, die elastische Deformation nimmt ab: die Röhrchen werden etwas weiter, und es kondensiert etwas mehr Flüssigkeit, die optische Dicke der Schicht wird größer[6]). Im Falle des Wassers ist die Erscheinung viel deutlicher als beim Alkohol, die Formveränderung war also viel ausgesprochener. Man sieht, daß bei Wasser die Elastizitätsgrenze selbst überschritten worden ist und daß die Röhrchen teilweise bleibend verengert sind.

[6]) Die Kurve ist also der $Z\gamma$-Kurve van Bemmelen's ähnlich.

Außerdem stellt sich heraus, daß das Wasser auch noch chemisch auf die Schicht einwirkt, bestimmte Teile davon auflöst und dadurch die Röhrchen weiter macht. Dieser Effekt ist bei den feinsten Kapillaren sogar etwas stärker als der vorige, wie man es am deutlichsten aus dem Vergleich der ersten und der letzten Alkoholmessungen sieht. Unter dem Wasserspiegel, im E-Gebiete, muß der Aushöhlungseffekt natürlich allein wirksam sein, weil die Kapillarkräfte fehlen; und in der Tat stimmen hiermit die Zahlen der Tabelle VII. Die Aushöhlung setzte sich noch einige Zeit fort, nachdem das Wasser durch absoluten Alkohol ersetzt war, nur allmählich hörte die Veränderung auf, die Messungen wurden wieder reproduzierbar. Diese letzten Messungen sind es, welche für die Tabellen V und VI gebraucht wurden.

Andere Flüssigkeiten. Jetzt wurden die Messungen mit anderen Flüssigkeiten für die Gebiete C, D, E fortgesetzt. Weil im Laufe der Nacht die Flüssigkeit immer nach der Wand hinüberdestillierte und von dort wieder zurückfloß, wurde die Wand immer wieder von neuem gereinigt. Verunreinigungen, welche möglicherweise in der Flüssigkeit gelöst waren, verursachten also praktisch keine Fehler in den Messungen, solange sie nicht selbst verdampften, nur bei ziemlich starker Verunreinigung konnte die Dampfspannung hierdurch erniedrigt werden. Aus diesem Grunde war es nicht nötig, mit den allerreinsten Stoffen zu arbeiten, wohl aber wurden Verunreinigungen mit einer eigenen Dampf

spannung soviel wie möglich vermieden; unter diesen war Wasser die wichtigste. Zum wasserfrei Halten von Flüssigkeit und Dampf genügte es nicht, von einem wasserfreien Stoff auszugehn: wenn dieser bei hohem Feuchtigkeitsgrade der Zimmerluft in die Flasche gegossen wurde, war dadurch soviel Wasserdampf in die Flasche gekommen, daß Fehler bis 0,07° entstanden.

Wie schon erwähnt, zeigten alle Flüssigkeiten dieselben Erscheinungen der Kapillarkondensation mit Treppen und Hysterese, welche wir bei Alkohol und Wasser gefunden haben. Um zu untersuchen, inwiefern die Übereinstimmung auch quantitativ ist, wurde eine Reihe Messungen nacheinander an absolutem Alkohol, thiophenfreiem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und schließlich wieder an Wasser ausgeführt. Diese neue Meßreihe an Wasser hatte den Zweck, einen genaueren Vergleich mit den andern Flüssigkeiten zu erreichen, von denen es sich nach Kubelka & Müller, Patrick und Lambert in so ausgesprochener Weise unterscheidet (siehe § 1). Diesmal waren die Messungen an Wasser innerhalb sechs Stunden fertig, und sogleich wurde es aus der Flasche entfernt. Zur Kontrolle wurde dann noch einmal an absolutem Alkohol gemessen und schließlich an Äther (über Natrium destilliert), Azeton (puriss. ex Aceton Natrium bisulfurosum) und Benzol. Da das Wasser dennoch wieder einen kleinen bleibenden Einfluß auf die Porenweite hatte, sind die Ergebnisse wieder chronologisch geordnet.

Tabelle IX.

		Alkohol	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Wasser	Alkohol	Äther	Azeton	Benzol
Konstanten bei 20°:									
	σ	22,03	28,81	26,0	72,53	22,03	17,1	22,95	28,81
	M	46,05	78,05	153,8	18,00	46,05	74,08	58,05	78,05
	ϱ	0,789	0,879	1,594	0,998	0,789	0,714	0,792	0,879
	$\frac{M\sigma}{\varrho}$	1285	2560	2510	1310	1285	1770	1680	2560
trocknen:									
C	$(t_1—t_F)''$	1,95	4,78	4,90	2,1	2,05	4,25	3,61	5,05
	$(t_2—t_F)''$	2,80	6,91	6,95	2,75	2,92	6,18	5,30	7,10
D	$(t_1—t_F)''$	2,25	5,40	5,50	2,33	2,30	4,87	4,10	5,67
	$(t_2—t_F)''$	2,53	6,19	6,25	2,51	2,63	5,50	4,75	6,40
E	$(t—t_F)''$	1,77	4,40	4,53	2,1	1,92	4,01	3,39	4,70
befeuchten:									
C	$(t_2^*—t_F)''$	1,5	3,65	3,75	1,48	1,55	3,25	2,75	3,75
D	$(t_2^*—t_F)''$	1,4	3,45	3,45	1,35	1,45	3,0	2,6	3,5

Zum Vergleich sind hierbei auch zwei der am genauesten gemessenen Punkte der Befeuchtungskurve aufgenommen: die Punkte i in den Gebieten C und D. Aus $(t—t_F)$ wurden folgende Werte für r berechnet.

Tabelle X. Kapillarradien in mμ, aus Messungen an verschiedenen Flüssigkeiten berechnet.

		Alkohol	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	Wasser	Alkohol	Äther	Azeton	Benzol
trocknen:									
C	$r_1 =$	9,04	9,0	9,0	8,15	8,56	8,6	8,6	8,5
	$r_2 =$	6,18	6,2	6,3	6,22	5,99	5,9	5,9	6,0
D	$r_1 =$	7,88	7,9	8,0	7,35	7,48	7,5	7,4	7,5
	$r_2 =$	6,93	6,9	7,1	6,81	6,68	6,7	6,6	6,7
E	$r_1 =$	9,74	9,8	9,7	8,15	9,15	9,1	9,1	9,2
befeuchten:									
C	$r_2^* =$	11,7	11,7	11,7	11,5	11,4	11,3	11,3	11,4
D	$r_2^* =$	12,5	12,5	12,5	12,6	12,2	12,2	12,0	12,2

Solange die Schicht nicht durch Wasser berührt wird, stimmen die r-Werte, welche aus Messungen an verschiedenen Flüssigkeiten berechnet sind, innerhalb der Meßfehler überein, und auch nachher ist die Übereinstimmung ausgezeichnet. Die kleinen Unterschiede werden nicht nur durch Meßfehler in der Bestimmung von $t—t_F$ verursacht, sondern für die Flüssigkeiten außerhalb Alkohol und Wasser auch durch das Fehlen von zuverlässigen und genauen Daten über die Dampfspannung als Funktion der Temperatur. Beim Wasser finden wir ausgesprochene Abweichungen, obwohl die allgemeine Form der Kurven der der anderen Flüssigkeiten ganz ähnlich ist; die (teilweise bleibenden) Änderungen im Kapillarradius sind in der schon beschriebenen Weise vollkommen erklärlich. Hauptsächlich im E-Gebiete zeigt sich der Einfluß der großen Kapillarkräfte, und zwar nicht nur durch die Abweichung in r, sondern auch durch die starke Verfärbung vor der Entleerung der Poren: die Wände der Kapillarröhrchen müssen wohl sehr geschwächt sein durch die Auslaugung, welche hier am weitesten fortgeschritten ist, weil dieses Gebiet längere Zeit unter dem Wasserspiegel gestanden hat. Der „Sprung" in der Trocknungskurve ist hier außerdem merklich unscharf.

Sehr merkwürdig an der Tabelle X ist noch, daß die Messungen an verschiedenen Flüssigkeiten nicht nur alle dieselben r_1 und r_2, sondern auch dieselben r_2* ergeben! Es werden aber r_1 und r_2 aus der Trocknungskurve, r_2* aus der Befeuchtungskurve berechnet; jede dieser zwei Kurven wiederholt sich also bei den verschiedenen Flüssigkeiten in genau identischer Weise, wenn man nur die Änderung der Konstanten in der richtigen Weise berücksichtigt. Es scheint also nicht verantwortlich, eine dieser zwei Kurven als „die richtige" und die andere als eine durch zufällige Schmutzeffekte entstellte zu betrachten; aus einer richtigen Erklärung der Hysterese muß das Zusammenfallen der ganzen Dampfspannungskurve für die verschiedenen Flüssigkeiten ungezwungen folgen. Keine der bis jetzt gegebenen Hypothesen entspricht dieser Anforderung; darum werden wir im folgenden Paragraphen versuchen, eine neue Erklärung für die Hysterese zu geben.

4. Diskussion eigener und anderer Ergebnisse.

Die Dampfspannungsmessungen des vorigen Paragraphen können in großen Zügen wie folgt zusammengefaßt werden:

a) Alle Isothermen, sowohl für Wasser als auch für organische Flüssigkeiten, zeigen Hysterese: wir müssen also Trocknungs- und Befeuchtungskurven unterscheiden.

b) Alle Trocknungskurven haben zwei scharfe Treppen (und außerdem noch einige abgerundete Abstufungen), die Befeuchtungskurven verlaufen glatter.

c) Alle Trocknungskurven liefern unabhängig von der Flüssigkeit mit Hilfe der Formel

$$r = \frac{2 M \sigma}{\varrho R T \ln \frac{p_\infty}{p_r}}$$

denselben Wert für r; die Befeuchtungskurven geben auch untereinander gleiche Werte, welche aber etwa zweimal größer sind, als aus der Trocknungskurve folgen würde.

d) Die Verdampfungskeime sind ein neues Ergebnis.

Einteilung der porösen Stoffe in vier Gruppen.

Wenn wir die Ergebnisse und Auffassungen der verschiedenen Forscher miteinander vergleichen, so sind es wohl die Unterschiede in bezug auf die Hysterese, welche am meisten auffallen. Ist die Hysterese ein Schmutzeffekt oder eine wesentliche Eigenschaft der porösen Stoffe? Außerdem stellt sich die Frage: „soll" es wirklich Treppen in der Trocknungskurve geben, oder muß man die Experimente so einrichten, daß die Treppen verschwinden? Die beiden Fragen hängen sicher zusammen, da es sich herausstellt, daß Hysterese und Treppen immer zusammen vorkommen oder fehlen.

Gruppe 2. Bei den Untersuchungen, in welchen für alle Flüssigkeiten Treppen und Hysterese gefunden wurden, ergeben die Trocknungskurven so schön und überzeugend denselben r-Wert (Anderson, Coelingh), daß man an der Kapillarkondensation nicht zweifeln kann.

Gruppe 1. Ein Übergang von den Kurven mit Hysterese und Treppen zu den Kurven ohne Hysterese und ohne Treppen finden wir beim Altern des Kieselsäuregels (van Bemmelen). Im Laufe der Zeit fand der Umschlag bei immer höherer relativer Dampfspannung statt, d. h.: die Poren wurden beim Altern immer weiter. Schließlich war der Umschlag so nahe dem Sättigungspunkt des Dampfes gekommen, daß er nicht mehr beobachtet werden konnte: es blieb eine Kurve ohne Hysterese und ohne Treppen; das Sorptionsvermögen wurde im Laufe des Prozesses immer kleiner. Bachmann zeigte, daß die Kurve des Hydrophans (minerales Kieselsäuregel) als Grenzkurve von altem Kieselsäuregel betrachtet

werden kann. Schluß: die Poren des Hydrophans sind sehr weit, weiter als 30 mμ.

Gruppe 4. Bestimmte Zeolithe, u. a. Chabasit, haben auch Kurven ohne Hysterese und ohne Treppen[7]). Hier sind die Poren aber viel feiner: sie passen im Kristallgitter und sollen nach den Röntgenaufnahmen einen Durchmesser von 3,5 Å haben. Experimente über die Aufnahme verschiedener Flüssigkeiten bestätigen dies: zu große Moleküle werden nicht aufgenommen; auch hier liegt die Grenze bei 3,5 Å. Also können auch sehr feine Poren Dampfspannungsisothermen ohne Treppen und ohne Hysterese verursachen; weil sie sehr zahlreich sind, hat dann die poröse Substanz eine große spezifische Oberfläche und also ein großes Sorptionsvermögen.

Gruppe 3. Aber jetzt die letzte Gruppe: die Messungen an aktivem Kieselsäuregel und an aktiver Kohle! Diese liefern im allgemeinen für Wasser Treppen und Hysterese, für organische Flüssigkeiten weder das eine noch das andere. Haben wir hier Kapillarkondensation oder nicht? Nehmen wir vorläufig an, daß die Treppe im Falle des Wassers wirklich durch Kapillarkondensation entsteht, so können wir aus der Kurve des Wassers r berechnen, vorläufig aber mit jedem Vorbehalt. Hier folgt eine Tabelle der gesamten r-Werte, welche aus den zu unserer Verfügung stehenden Messungen berechnet werden konnten.

Tabelle XI. Einteilung der porösen Stoffe in Gruppen; Kapillarradien in mμ.

Gruppe 1 Hydrophan Altes Kieselsäuregel	Gruppe 2 Frisch bereitetes Kieselsäuregel Verwittertes Glas	Gruppe 3 Aktive Kohle Aktives Kieselsäuregel	Gruppe 4 Zeolithe Gel von Davis & Barclay (15)
van Bemmelen Bachmann $r > 40$	Anderson: $r = 1{,}3$—$2{,}8$ Coelingh: $r = 6{,}0$—$13{,}4$	Lambert & Foster: $r = 0{,}8$—$1{,}0$*) Kubelka: $r = 0{,}9$—$1{,}8$*) Patrick: $r = 0{,}1$—$0{,}6$ (?)	Chabasit $r = 0{,}18$
Keine Treppen Keine Hysterese	Treppen Hysterese	Treppen und Hysterese nur bei Wasser (SO_2, CO_2)	Keine Treppen Keine Hysterese

*) Die Werte von Lambert & Foster und von Kubelka wurden von mir aus deren Trocknungskurven berechnet.

Hierzu kommen noch die Werte von Katz (8): 1,2—2,6 mμ, und von Bachmann (16): 5,2—5,8 mμ, beide an Kohle gemessen, von welchen wir aber nicht wissen, ob sie in der Gruppe 2 oder 3 einzuordnen sind, weil diese Kohlen wie auch die Gele van Bemmelen's nur mit Wasser untersucht wurden.

Aus dieser Tabelle können wir den bestimmten Schluß ziehen:

Stoffe, deren Kapillarradius ungefähr 1 mμ ist, sind in bezug auf die Wasseraufnahme bei der zweiten Gruppe einzuordnen, in bezug auf die Aufnahme anderer Flüssigkeiten bei der vierten Gruppe; die Aufnahme des Wassers läßt sich hier als Kapillarkondensation deuten, für die anderen Flüssigkeiten ist der Radius der Poren schon zu klein.

Das Aktivieren müssen wir also betrachten als einen Prozeß, bei dem der Kapillarradius abnimmt; oder (was bei der starken Zunahme der Sorptionsfähigkeit wahrscheinlicher ist) die Aktivierung erschließt eine große Zahl sehr feiner Poren, welche nach der Aktivierung die Sorption fast ganz bestimmen.

Kapillarkondensation und Adsorption.

Die Einteilung der porösen Stoffe nach dem Porenradius, welche wir unmittelbar aus den Beobachtungen abgeleitet haben, stimmt gut zu einem einfachen Modell, das wir uns von der Adsorption machen können.

Wir denken uns eine Kapillare, ganz mit Flüssigkeit gefüllt; auf jedes Molekül wirken Anziehungskräfte[8]):

a) Adsorptionskräfte, welche von den Wandmolekülen ausgehen;

b) Kondensationskräfte, welche durch die anderen Flüssigkeitsmoleküle ausgeübt werden.

Es wird nun von der Entfernung des Moleküls von der Wand abhängen, welche dieser Kräfte die Hauptrolle spielt: innerhalb einer Distanz δ überwiegt die Anziehung der Wand; für Distanzen

[7]) Andere Zeolithe haben aber kompliziertere Kurven. Die Erscheinungen der Hysterese sind hier sehr verschieden von diesen bei der Kapillarkondensation, wahrscheinlich spielen ganz andere Faktoren eine Rolle; in den sehr feinen Kapillaren haben spezifische molekulare und chemische Eigenschaften einen größeren Einfluß.

[8]) Bei dieser Überlegung nehmen wir an, daß chemische Valenzkräfte keine Rolle spielen.

oberhalb δ überwiegen die Kräfte der Flüssigkeitsmoleküle untereinander und ist das Molekül als kondensiert zu betrachten. Wir nehmen jetzt an:

1. Wenn $r \gg \delta$, findet die Kapillarkondensation zu nahe der Sättigung statt und kann nicht mehr gemessen werden. Bei tiefen und mittleren Drucken beobachten wir also nur die Adsorption, das senkrechte Stück der Kurve ist als Kondensation zu deuten.

2. Für engere Kapillaren $r > \delta$ findet man bei tieferen Drucken nur (umkehrbare) Adsorption, bei mittleren Drucken tritt Kapillarkondensation auf. Der Übergang zwischen 1 und 2 liegt bei etwa 30—40 mμ, je nach der Beobachtungsmethode und der Gleichmäßigkeit der Poren.

3. Diese Gruppe bildet den Übergang zu der folgenden: wir haben hier die Grenze zwischen Kapillarkondensation und Adsorption erreicht; nach der Tabelle XI findet sich diese zwischen etwa 0,5 und 1,5 mμ.

4. Für sehr feine Kapillaren ist nur Adsorption möglich.

Diese Auffassung nun ist in Übereinstimmung mit dem, was von der Wirkungssphäre der London-van der Waals-Kräfte bekannt ist: zwar ist unser δ nicht ganz dasselbe, wie die Dicke einer an flacher Wand adsorbierten Schicht, weil bei uns jedes Flüssigkeitsmolekül fast an allen Seiten andere Flüssigkeits- und Wandmoleküle um sich her hat; wir dürfen aber erwarten, daß dies keinen bedeutenden Unterschied in der Größenordnung verursachen wird. Leider ist die Reichweite der London-van der Waals-Kräfte zur Zeit noch nicht genau bekannt:

Bakker (17) berechnete die Dicke der Übergangsschicht Flüssigkeit—Dampf und fand für Wasser 1,6 mμ, für Äther 2,6 mμ.

Für die „minimale Schichtdicke" haben verschiedene Forscher Werte zwischen 1 und 50 mμ angegeben, welche sich auf verschiedene Flüssigkeiten beziehen. Dies ist zwar im Mittel größer, als was sich aus der Tabelle XI ergibt, man kann hier aber nur eine obere Grenze für δ erwarten.

Eine dritte Schätzung können uns die Dampfspannungsisothermen des Kieselsäuregels liefern (van Bemmelen, Anderson): das letzte umkehrbare Stück der Trocknungskurve bezieht sich ja auf wahre Adsorption der Flüssigkeit. Man stelle sich die Röhrchen als Kreiszylinder vor, mit einem Radius $\mathfrak{r} = r + \delta$; dann ist das Volum der kapillar kondensierten Flüssigkeit $= \pi r^2$, das Volum der adsorbierten Flüssigkeit $= \pi\,[(r+\delta)^2 - r^2]$; so daß man aus dem Verhältnis

$$v = \frac{\text{adsorbierte Flüssigkeit}}{\text{kapillar kondensierte Flüssigkeit}}$$

den Wert von $\frac{\delta}{r} = \sqrt{v+1} - 1$ berechnen kann und bei bekanntem r das δ erhält[9]). In der Tab. XII findet man die Werte von $\frac{\delta}{r}$ und von δ, welche ich auf diese Weise aus den Kurven von van Bemmelen und Anderson berechnet habe. Die Kurven van Bemmelen's ergeben δ-Werte, welche nur wenig streuen, obwohl r sehr verschiedene Werte annimmt; δ scheint bei wachsendem r etwas zuzunehmen, vielleicht weil bei feineren Poren die Kapillarkondensation schon vor der Vollendung der Adsorption auftritt. Es ist auch denkbar, daß einzelne zu große δ-Werte durch die bei weiten Poren bedeutende Streuung der r-Werte verursacht werden.

Tabelle XII.

	r in mμ	$\frac{\delta}{r}$	δ in mμ
van Bemmelen			
Wasser	1,2	0,39	0,47
	1,1	0,63	0,69
frisches Gel	1,05	0,33	0,35
	1,6	0,24	0,38
	2,8	0,15	0,42
altes Gel	11	0,08	0,88
frisches Gel	1,8	0,27	0,49
geglühtes Gel	1,4	0,14	0,20
Anderson			
Wasser	2,75	0,16	0,45
Alkohol	2,6	0,23	0,6
Benzol	3,0	0,2	0,6

Sehr befriedigend ist die Übereinstimmung der Werte für Wasser nach Anderson und nach van Bemmelen; für Alkohol und für Benzol finden wir ein δ, das kaum größer ist als für Wasser; diese Bestimmung ist aber ziemlich ungenau, weil das Gel Anderson's eine bedeutende Streuung der Kapillarradien zeigt.

Diese dritte Methode zur Abschätzung von δ ist wahrscheinlich für den von uns betrachteten Fall die beste; denn auch dieses δ bezieht sich auf eine zylindrische Wand, deren Krümmung kaum größer ist wie bei den Stoffen unserer Gruppe 3.

[9]) Bei der Berechnung von $\frac{\delta}{r}$ wurde nicht berücksichtigt, daß die Flüssigkeit in der Nähe der Wand durch die Adsorptionskräfte etwas zusammengedrückt sein wird.

Soeben erschien: *Mai 1939*

KINETIK DER PHASENBILDUNG

VON

DR. MAX VOLMER

o. Professor und Vorsteher des Instituts für physikalische Chemie
und Elektrochemie der Technischen Hochschule Berlin

XII, 220 Seiten mit 61 Abbildungen und 15 Tabellen im Text
Preis 19,— RM., in Leinen geb. 20,— RM.

(Die chemische Reaktion, Band IV)

Herausgegeben von Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig

*

Wenn auch über die Entstehung neuer Phasen außerordentlich zahlreiche Beobachtungen vorliegen, so ist die Lehre davon doch beharrlich in einem rein beschreibenden Stadium geblieben. Dabei ist das Interesse für diese Vorgänge immer rege gewesen, begegnet man doch ihnen selbst oder ihren Folgen allenthalben, so in den meteorologischen Erscheinungen, in den geologischen Bildungen, bei vielen technischen Prozessen, insbesondere bei der Werkstofferzeugung, und schließlich auch im biologischen Geschehen.

Erst in der jüngsten Zeit wurde eine einheitliche theoretische Behandlung erfolgreich in Angriff genommen, die zur Einfügung auch dieser Prozesse in das Gebäude der kinetischen Theorie geführt hat. Die einheitliche Entwicklung und Begründung der so aufgestellten Gesetze einschließlich der des Kristallwachstums bildet das Ziel dieses Buches.

Im Hinblick auf einen weiteren Leserkreis wird zur Erleichterung des Verständnisses eine möglichst anschauliche Einführung der benutzten Begriffe gegeben, die, dem vorliegenden Problemkreis entsprechend, allein von der klassischen Thermodynamik bzw. Statistik Gebrauch macht.

Beispiele — vornehmlich solche, die bereits sorgfältig experimentell untersucht sind — dienen der Erläuterung der Gesetze und ihrer praktischen Anwendung.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Inhaltsverzeichnis.

Vorwort . . . . .
Spezielle Bezeichnungen . . . . .
1. Geschichtliche Übersicht . . . . .
2. Der Phasenübergang einzelner Moleküle . . . . .
A. Einstoffsysteme . . . . .
a) Gas $\begin{cases} \rightleftarrows \text{Flüssigkeit} \\ \rightleftarrows \text{Kristall} \end{cases}$ . . . . .
b) Kristall I $\rightleftarrows$ Kristall II . . . . .
c) Flüssigkeit $\rightleftarrows$ Kristall . . . . .
B. Mischphasen . . . . .
C. Elektrische Potentialdifferenzen zwischen zwei Phasen .
3. Allgemeine Theorie der Überschreitung und Keimbildung . . . . .
A. Überschreitung . . . . .
B. Keimbildung . . . . .
C. Erläuterungen und Beispiele . . . . .
a) Die thermodynam. Potentiale in Phasen kleiner Dimensionen
b) Die Keimbildungsarbeit . . . . .
α) Keime innerhalb homogener Phasen . . . . .
β) Keime an Grenzflächen und zweidimensionale Keime .
c) Wachstums- und Auflösungsformen der Kristalle . . . .
4. Spezielle kinetische Behandlung charakteristischer Fälle und experimentelle Bestätigungen . . . . .
A. Tröpfchen in Dämpfen . . . . .
B. Tröpfchen um Gasionen . . . . .
C. Mischtröpfchen . . . . .
D. Bläschen in Flüssigkeiten und die Zerreißfestigkeit von Flüssigkeiten . . . . .
a) Flüssigkeiten unter Zug; Zerreißfestigkeit . . . . .
b) Vergleich mit dem Experiment . . . . .
E. Kristallkeimbildung . . . . .
a) Kristalle in Dämpfen . . . . .
b) Kristalle in Schmelzen . . . . .
c) Kristalle im Innern von Mischkristallen . . . . .
F. Keimbildung an Grenzflächen . . . . .
a) Aufwachsen von Kristallen . . . . .
b) Keimbildung an Elektroden . . . . .
5. Art der neuen Phase (Stufenregel) . . . . .
6. Struktur der neuen Phase . . . . .
Schlußwort . . . . .
Literatur . . . . .
Autorenverzeichnis . . . . .
Verzeichnis der Definitionen, Gesetze und Formeln

Die Chemische Reaktion

Herausgegeben von Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer
Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Leipzig

Bisher erschienen:

Band I:

Grundlagen der Photochemie

Von Dr. K. F. Bonhoeffer

o. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Universität Leipzig

und **Dr. P. Harteck**

o. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie an der Hansischen Universität Hamburg

VIII, 295 S., mit 73 Abb. und 30 Tab. (1933). Preis 24,— RM., geb. 25,— RM.

Die enge Verknüpfung von Chemie und moderner Physik in der wissenschaftlichen Photochemie wird von den Verfassern in sehr anschaulicher Weise zum Ausdruck gebracht. Dem Physiker und Spektroskopiker wird das Buch sehr viel Anregungen bei der Ausführung und Deutung seiner Messungen geben, da es ihn immer und immer wieder auf die lebensnahe Beziehung seiner spektrophotographischen Aufnahmen und Berechnungen zu chemischen Elementarprozessen hinweist. Man kann die beiden Verfasser dazu beglückwünschen, daß sie das gesteckte Ziel restlos auf so engem Raum erreicht haben, und kann dem Buch trotz der schnellen Weiterentwicklung der Photochemie für lange Zeit unveränderte Aktualität voraussagen.
Physikalische Zeitschrift

Band II:

Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen

Von Dr. Wilhelm Jost

Professor an der Technischen Hochschule Hannover

VIII, 231 Seiten, mit 60 Abbildungen. (1937). Preis 20,— RM., geb. 21,— RM.

Hier hat der Verfasser sich der verdienstvollen Arbeit des Ordnens und Klärens unterzogen. Das Bändchen gibt einen vollkommenen übersichtlichen Abriß des bisher vorliegenden Materials. Es wäre zu wünschen, daß dies viele Bearbeiter angrenzender Gebiete anregen möchte, sich mit dem interessanten Gebiet der Diffusion und chemischen Reaktion im festen Zustand zu befreunden, das für Wissenschaft und Technik von großem Nutzen ist. Das Buch ist sehr zu empfehlen. ***Die Naturwissenschaften***

Das vorliegende Buch bringt einen Überblick über die bis jetzt an Reaktionen in festen Stoffen beobachteten Erscheinungen, verschafft weitgehend Verständnis für die allgemeinen Grundlagen des Gebietes und regt damit zu quantitativen Auswertungen erhaltener Ergebnisse an. Bereits diese Vorzüge machen es somit zu einem wichtigen Rüstzeug für jeden auf dem genannten Gebiet arbeitenden Fachgenossen . . . Man kann dem Verfasser dankbar sein, daß er mit dem vorliegenden Buch uns ein wichtiges Hilfsmittel in die Hand gegeben hat zur Untersuchung, Behandlung und Analyse des mitunter nur schwierig erfaßbaren Reaktionsmechanismus in festen Stoffen. ***Chemiker-Zeitung***

Band III:

Chemische Gasreaktionen

Von Prof. Dr. H.-J. Schumacher

Direktor des Instituts für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

XVIII, 487 S., m. 53 Abb. u. 125 Tab. i. Text. (1938). Preis 45,— RM., geb. 47,— RM.

Das Buch Schumachers gibt einen umfassenden Überblick über den derzeitigen Stand der Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, namentlich homogener Gasreaktionen . . . Im Vergleich zu früheren Büchern über Reaktionskinetik stellt man neben den zahlreichen Spezialkapiteln eine große Erweiterung des gesamten Stoffgebietes und eine stärkere theoretische Durchdringung fest. Nachdem die Entwicklung der Reaktionskinetik in den letzten Jahren immer mehr die Mannigfaltigkeit und Vielfältigkeit der Erscheinungen hatte hervortreten lassen, war es im gegenwärtigen Augenblick eine besonders schwierige Aufgabe, eine zusammenfassende Darstellung zu schreiben. Diese Aufgabe erfüllt das vorliegende Werk in ausgezeichneter Weise dank seiner Systematik und Prägnanz. ***Angewandte Chemie***

Weitere Bände der Sammlung in Vorbereitung, u. a.:

Homogene Kinetik

Experimentelle und rechnerische Grundlagen der Kinetik homogener Systeme
Von **Prof. Dr. A. Skrabal, Graz**

Elektrochemie organischer Reaktionen

Von **Prof. Dr. Fr. Fichter, Basel**

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Molekülspektren und Molekülstruktur

1. Zweiatomige Moleküle. Von **Dr. Gerhard Herzberg,** Professor für Physik an der Universität von Saskatchewan (Kanada). XVI, 404 Seiten, mit 169 Abbildungen. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 50.)* (1939). Preis 28,— RM., geb. 30,— RM.

Die Untersuchung und theoretische Deutung der Molekülspektren hat in den letzten zwei Jahrzehnten außerordentliche Fortschritte gemacht. Die Molekülspektren sind dadurch zu einem der wichtigsten Hilfsmittel bei der Erforschung der Molekülstruktur geworden.

Durch die Untersuchung der Spektren hat man nicht nur eine bis ins einzelne gehende qualitative Vorstellung vom Aufbau des Moleküls erhalten, sondern man ist auch zu sehr präzisen quantitativen Aussagen über die Kräfte, die das Molekül zusammenhalten, über die Dissoziationsarbeiten, Schwingungsfrequenzen, Kernabstände u. a. gekommen.

Das vorliegende Buch des Verfassers stellt ein grundlegendes Werk über dieses Thema dar, das dem neuesten Stand der Forschung in jeder Weise gerecht wird.

Vom gleichen Verfasser erschien:

Atomspektren und Atomstruktur

Eine Einführung für Chemiker, Physiker und Physikochemiker. XV, 188 Seiten, mit 79 Abbildungen und 21 Tab. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 37).* (1936). Preis 13,— RM., geb. 14.— RM.

... Von den verschiedenen Darstellungen der Atomstruktur ist die vorliegende unstreitig eine der gelungensten. Die Bearbeitung zeichnet sich durch Einfachheit und Klarheit aus ... Das Buch hält sich frei von dem Fluche der Vollständigkeit und vermittelt doch ein eindrucksvolles Bild von dem gegenwärtigen Stand und den Grenzen unserer Kenntnisse über Atombau. Es wird seinen Zweck, eine gut verständliche Einführung für den fortgeschrittenen Studenten und Doktoranden abzugeben, sicherlich erfüllen ... ***Professor K. Clusius, München, in Angewandte Chemie***

Molekülgrössen-Bestimmungen hochpolymerer Naturstoffe

Von **Dr. M. Ulmann.** Berlin-Dahlem. XII, 194 Seiten, mit 55 Abb. und 31 Tab. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 39.)* (1936). Preis 14,— RM., geb. 15,— RM.

Das sehr flüssig geschriebene und mit zahlreichen Schrifttumshinweisen ausgestattete Buch wird gute Dienste leisten und allen willkommen sein, die in Laboratorien und Betrieb mit der Untersuchung und Molekulargewichtsbestimmung hochpolymerer Naturstoffe zu tun haben. ***Farben-Zeitung***

Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution

Von **Prof. Dr. R. Kremann,** mitbearbeitet von Priv.-Doz. Dr. M. Pestemer. XVI, 225 Seiten, mit 30 Abbildungen *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 41.)* (1937). Preis 16,— RM., geb. 18,— RM.

Es darf hervorgehoben werden, daß dabei die Wiedergabe der tatsächlichen Zusammenhänge und der tatsächlichen Eigenschaften der Verbindungen in den Vordergrund gestellt ist, und daß daher das Buch in ausgezeichneter Weise eine Kenntnis von dem vermittelt, was an bleibender, weil experimentell festgelegter Erkenntnis vorliegt. Das Buch kann jedermann, der sich für die Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution interessiert, sehr warm empfohlen werden.
Prof. W. Kuhn, Kiel, in Angewandte Chemie

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie

Von **Dr. R. Houwink,** Kunststoffabtlg., N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland. Mit einem Kapitel über „Die Plastizität der Kristalle" von Dr. W. G. Burgers, Natuurkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland, und einem Geleitwort von Präsident Dr.-Ing., Dr.-Ing. e. h. E. Seidl, Präsident des Staatl. Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem. XVI, 367 S., mit 230 Abb. Preis 33,— RM., geb. 35,— RM.

Der besondere Wert des Buches liegt in der umfassenden Zusammenstellung der Literatur auf dem genannten Gebiet und ihrer kritischen Bearbeitung ... Hier wird eine weite und fühlbare Lücke ausgefüllt ... die Gedanken Houwinks werden allen Chemikern, Physikern und Technologen, die auf diesem Gebiete tätig sind und an die sich der Verf. besonders wendet, eine Fülle von Anregungen übermitteln. ***Prof. Dr. E. Jenckel, Berlin, in Angewandte Chemie***

Kristallchemie

Von **Dozent Dr. O. Hassel.** VIII, 114 Seiten, mit 8 Abb. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 33.)* (1934). Preis 9,— RM., geb. 10,— RM.

In jeder Beziehung muß die Schrift empfohlen werden; sie ist in ihrer vorzüglichen Klarheit der Darstellung und der Gediegenheit aller Angaben ein höchst erwünschter Leitfaden durch das für die neuere theoretische Chemie so bedeutsame Gebiet der Kristallchemie. Auch für den Kristallographen und Mineralogen bedeutet das Buch eine starke und freudig zu begrüßende Anregung.
Prof. Dr. W. Eitel, Berlin, in Zeitschrift für physikal. Chemie

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Wasser.

Aus den Erscheinungen an den Stoffen der Gruppe 3 scheint zu folgen, daß δ für Wasser einen kleineren Wert hat, als bei den anderen untersuchten Flüssigkeiten; denn bei Wasser ist schon $r > \delta$, während bei den anderen Flüssigkeiten noch $r < \delta$. Auch bei der Berechnung aus den Kurven Anderson's ergibt Wasser den kleinsten Wert für δ, obwohl der Unterschied nicht so groß ist, als man es aus der Tabelle XI erwarten könnte.

Nun hat in der Tat Rabinowitsch (18) darauf hingewiesen, daß δ für Wasser kleiner als für Flüssigkeiten ohne Dipolmoment sein muß. Er fand die Adsorptionswärme für Wasser kleiner, als man es aus der Verdampfungswärme erwarten würde, und erklärte dies durch Dipolkräfte zwischen den Wassermolekülen, welche die Verdampfungswärme erhöhen, aber bei den London-van der Waals-Kräften (d. h. bei der Adsorption an die Wand) keine Rolle spielen. Also muß bei Wasser δ kleiner sein als bei dipolfreien Stoffen, denn schon ganz nahe der Wand werden die Dipolkräfte der Wassermoleküle aufeinander größer sein als die London-van der Waals-Kräfte zwischen Wand und Flüssigkeit[10]).

Die sehr großen Kräfte zwischen den Wassermolekülen zufolge ihrer Dipolnatur, und der daraus folgende kleine δ-Wert erklären ungezwungen die Ausnahmestelle, welche das Wasser bei allen Experimenten unserer Gruppe 3 immer wieder einnimmt: es ist da für Wasser noch gerade $\mathfrak{r} > \delta$, so daß noch Kapillarkondensation stattfinden kann. Wohl aber wird die Kondensation hier durch die Anziehung der Wand gestört werden, welche in dieser Entfernung noch nicht ganz verschwunden ist; also können wir nicht erwarten, aus der relativen Dampfspannung den richtigen Wert für r zu finden. Außerdem ist der Unterschied zwischen r und $\mathfrak{r}$ hier nicht mehr zu vernachlässigen. Für die Bestimmung aber der Größenordnung von δ und $\mathfrak{r}$ können Messungen an Stoffen der Gruppe 3 sehr nützlich sein.

Der Druck in der Flüssigkeit.

Nahe an der Wand verursachen die großen Adsorptionskräfte zwischen Wand und Flüssigkeitsmolekülen einen sehr hohen Druck in der Flüssigkeit; in größerer Entfernung von der Wand nehmen die Kräfte und also auch der Druck schnell ab. In weiteren Röhrchen ($\mathfrak{r} > \delta$) herrscht in der Mitte ein negativer Druck (ein „Zug"), durch den hohlen Meniskus auf die Flüssigkeit ausgeübt (Zsigmondy). Von der Weite der Poren wird es also abhängen, ob der „mittlere" Druck in der Flüssigkeit sich als positiv oder negativ ergibt; d. h., ob man Abweichungen in der Flüssigkeitsdichte erwarten kann und in welchem Sinne. Die scheinbaren Abweichungen, welche Kubelka im gesamten Porenvolumen findet, sind in der Tat wohl durch einen positiven mittleren Druck zu erklären; es vergrößert aber die bestehende Verwirrung, wenn Kubelka bemerkt, daß der von ihm gefundene Druck von hunderten Atmosphären gut mit dem von Zsigmondy berechneten (negativen!) Druck übereinstimmt. Er hätte schließen sollen, daß er hauptsächlich mit Adsorption, nicht mit Kapillarkondensation zu tun hatte: die „Strukturkurven" seiner Kohle und seine Schlüsse mit Beziehung zu der großen Kapillaritätskonstanten von CO_2 haben kaum physikalische Bedeutung. Die genauere Übereinstimmung, welche Bachmann zwischen seinen Porenvolumina findet, paßt gut zum größeren Kapillarradius der von ihm untersuchten Gele.

Die Hysterese. Die Befeuchtungskurve.

Zur Erklärung der Hysterese hat Zsigmondy die Hypothese der unvollkommenen Benetzung vorgeschlagen. Diese erscheint aber kaum haltbar: Alle Flüssigkeiten sollten bei der Befeuchtung denselben Randwinkel haben, und dieser sollte gut reproduzierbar sein. Für Wasser, wo wir am wenigsten Grund haben würden, gute Befeuchtung zu erwarten, stimmt die Befeuchtungskurve vielleicht noch besser als die Trocknungskurve mit denselben Kurven für andere Flüssigkeiten überein. Diese Auffassung scheint uns also unmöglich.

Ebensowenig glaubwürdig aber scheint der Siedeverzug nach Kubelka: erstens, weil die Übereinstimmung der Trocknungskurven zu vollkommen ist, zweitens, weil es sich hier nicht um Sieden handelt: jedenfalls ist bei der von mir studierten dünnen Schicht nicht nötig, daß sich Dampfbläschen in der Flüssigkeit entwickeln; es handelt sich einfach um Verdampfen an der Oberfläche.

Eine neue Erklärung der Hysterese erhalten wir, wenn wir bemerken, daß nach der Tabelle X sowohl für das C- wie für das D-Gebiet r^* (Befeuchtungskurve) fast zweimal das r der Trocknungskurve ist. Wir überlegen, daß r^* aus dem Punkte i (k) der Befeuchtungskurve berechnet worden ist, daß aber in i (k) die Kondensation noch nicht ganz vollständig war, da ja rechts davon noch Verdampfungskeime übrigblieben.

[10]) Eine ähnliche Bemerkung machen Allmand und Burrage (19).

Wir schreiben jetzt die Temperaturunterschiede auf, bei welchen die Verdampfungskeime gerade verschwanden, berechnen daraus r^* und vergleichen diese Werte mit dem aus der Trocknungskurve berechneten r (Tabelle XIII).

Tabelle XIII.

r^* aus der Befeuchtungskurve $m\mu$	r aus der Trocknungskurve $m\mu$
22,0	11,0
21,4	10,6
17,7	7,1
16,6	7,0
15,6	7,0
13,2	6,7
12,5	6,7

Es ist auffallend, wie schön jetzt $r^* = 2r$ ist[11]). Wir müssen also annehmen, daß bei der Befeuchtung die Krümmung der Menisken gerade halb so groß als beim Trocknen war[12]). Dies könnte verstanden werden durch die Überlegung, daß beim Befeuchten der Meniskus zylinderförmig ist, anstatt halbkugelförmig; denn die Erniedrigung der Dampfspannung berechnet sich aus den Hauptkrümmungsradien R_1, R_2 und ist eine Funktion von $\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}$, also beim Zylinder von $\frac{1}{R_1}+\frac{1}{\infty}=\frac{1}{R_1}$ und bei der Halbkugel von $\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_1}=\frac{2}{R_1}$.

Man könnte fragen, warum die Kondensation nicht beim Boden der Kapillaren anfängt; es scheint aber wahrscheinlich, daß große Teile der Schicht nur stellenweise am Glase festhaften, denn sie blättern bei Berührung sehr leicht ab; die Kapillaren würden also gar keinen Boden haben. Bei größeren Gelmassen stehen alle Poren wohl in Verbindung miteinander, und auch dann kann man kaum von einem wirklichen Boden reden.

Wenn alle Röhrchen reine Zirkelzylinder von gleichem Radius r wären, würde auch die Befeuchtungskurve eine vollkommen scharfe Treppe zeigen, welche aber in bezug auf die Trocknungskurve verschoben sein würde. Die Rundung der Treppen bei der Befeuchtungskurve beweist aber, daß die Form der Röhrchen eine andere sein muß; wir können z. B. annehmen, daß für manche Poren der Zylinder durch die starken Kapillarkräfte etwas abgeplattet wurde und einen etwas elliptischen Querschnitt erhalten hat. In diesem Falle wird die Kondensation an den Stellen der stärksten Krümmung einsetzen, d. h. an den Enden der langen Achse (Fig. 8); beim Zunehmen der Dampfspannung breitet sich von dort die Kondensation weiter aus, bis schließlich ein kreisförmiger Querschnitt mit einem Halbmesser gleich der kurzen Achse der Ellipse freigeblieben ist: bei noch weiterer Zunahme der Dampfspannung füllt sich auf einmal das ganze Röhrchen.

Fig. 8. Anfang der Kondensation in einem Röhrchen mit elliptischem Querschnitt.

Bei der Trocknung dagegen werden alle Röhrchen sich gleichzeitig entleeren, da ja $\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}$ fast konstant und gleich $\frac{2}{r}$ sein wird. Wenn nun der Elliptizitätsgrad der Röhrchen eine genügende Streuung zeigt, erklären wir die Befeuchtungskurve wie folgt (Fig. 4).

c alle Poren der Gruppe r_1 sind leer, abgesehen von der adsorbierten Dampfschicht.

j in den Röhrchen mit der größten Exzentrizität fängt die Kondensation bei den Stellen der stärksten Krümmung an.

jk die Röhrchen füllen sich allmählich von außen nach innen, in der Reihenfolge abnehmender Exzentrizität.

k die nicht abgeplatteten Zylinder mit kreisförmigem Querschnitte haben sich gerade gefüllt.

So verstehen wir, warum wir gerade bei den Punkten *k* und *i* gefunden haben, daß $r^* = 2r$: der Faktor 2 bezieht sich nur streng auf Kreiszylinder, und diese sind es, welche sich am letzten füllen. Natürlich ist auch der elliptische Zylinder nur eine Annäherung für die wahre Form der Poren; die Betrachtung komplizierterer Formen liefert aber keine wesentlich neuen Gesichtspunkte mehr.

Wir verstehen jetzt auch, warum die wahre Kapillarkondensation immer mit der Hysterese zusammen vorkommen muß und umgekehrt. Bei der Adsorption finden sowohl das Trocknen als auch das Befeuchten an einer zylindrischen Wand statt; bei der Kapillarkondensation dagegen spielt sich die Trocknung an einer halbkugelförmigen, die Befeuchtung an einer zylindrischen Wand ab.

[11]) Kleine Abweichungen kommen gerade dort vor, wo die Streuung der Radien am größten ist und wo r demzufolge sicher etwas zu klein angenommen war.

[12]) Wenigstens für die Röhrchen, welche sich zuletzt füllen.

Übrigbleibende Schwierigkeiten.

Der Temperatureinfluß. In der Tabelle I haben wir gesehen, daß der Temperatureinfluß nur geringfügig ist, was wir theoretisch schon erwarteten. Die nähere Rechnung lehrt aber, daß der gemessene Einfluß noch kleiner ist, als es sich aus den Formeln ergibt; nach Einwirkung des Wassers wurde selbst eine kleine Steigung von $t—t_F$ mit t_0 gefunden, während nach der Formel $t—t_F$ bei 10° Temperatursteigung von t_0 mit etwa 0,1° abnehmen sollte [vgl. (20), Seite 284ff.]

Die Verdampfungskeime. Für die Befeuchtungskurve haben wir eine annehmliche Erklärung geben können. Wie steht es aber mit den „Zwischenkurven", welche wir in einem vorigen Paragraphen beschrieben haben? Und wie sind die Verdampfungskeime zu erklären? Eine nähere Diskussion ergibt, daß das Vorkommen von Verdampfungskeimen durch den beobachteten Verlauf der Zwischenkurven aufs neue bestätigt wird. Wenn es diese nicht gäbe, sollten sich die Zwischenkurven von m bis n etwas senken, links von n horizontal laufen, bis sie die Trocknungskurve erreichen, und dann plötzlich senkrecht herabfallen (Fig. 5). Der tatsächlich beobachtete Verlauf ist nur zu erklären, wenn durch Wechselwirkung der Röhrchen untereinander die Entleerung eines Röhrchens durch vorherige Entleerung seines Nachbars erleichtert wird. Eine elastische Deformation der Wände durch die kapillaren Kräfte würde gerade im entgegengesetzten Sinne wirken. Man könnte vielleicht annehmen, daß die Flüssigkeit eines Röhrchens noch London-van der Waals-Kräfte auf diese des nächsten Röhrchens ausübt, aber die Entfernung von 10 bis 20 mμ ist dazu bestimmt zu groß (21).

Man könnte meinen, diese Schwierigkeit sei ein Beweisgrund gegen die Richtigkeit unserer Erklärung der Hysterese; derselben Schwierigkeit begegnet man aber auch, wenn man der Theorie Zsigmondy's den Vorzug gibt und einen von Null verschiedenen Randwinkel annimmt: die Zwischenkurven sollten dann selbst in ihrer ganzen Länge horizontal laufen, bis an die normale Trocknungskurve. Auch der „Siedeverzug" Kubelka's erklärt die Tatsachen nicht; nach seiner Auffassung sollten die Verdampfungskeime klein sein im Verhältnis zu den Abmessungen der Röhrchen, während die getüpfelten Flecken beweisen, daß die entleerten Röhrchen selbst die Verdampfungskeime bilden.

Obwohl wir also die Wirkung der Verdampfungskeime nicht haben erklären können, steht deren Existenz vollkommen fest; sie bilden ein interessantes, neues Ergebnis, das nur durch Beobachtungen an dünnen Schichten entdeckt werden konnte, weil nur diese Methode imstande ist, die Erscheinung der Kapillarkondensation an jeder einzelnen Stelle der porösen Substanz individuell zu untersuchen.

5. Die optische Interferenzerscheinung und der Bau des verwitterten Glases.

Auf den ersten Blick würde man vielleicht meinen, daß die schönen Interferenzfarben der verwitterten Schicht nur ein einfaches Beispiel der altbekannten Newton'schen Farben dünner Blättchen darstellen. Schon bei einigen vorläufigen Beobachtungen aber stellte es sich heraus, daß die Erscheinung sicher komplizierter war: es entstanden Schwierigkeiten derselben Art, wie sie bei der Untersuchung der Farben von Insektenflügeln aufgetreten sind. Diese wurden ausführlich von Rayleigh (22) studiert, ohne daß er eine befriedigende Erklärung geben konnte; Rayleigh und Poulton (23) betrachten sie als den Farben des verwitterten Glases ähnlich.

Auch mir ist es nicht möglich gewesen, ein genaues Bild der Struktur aus den Interferenzerscheinungen abzuleiten. Ausführliche spektrophotometrische Messungen hatten darum wenig Sinn; es schien wichtiger, vorher aus halb-quantitativen Messungen mit Sicherheit die komplizierte Struktur der Schicht zu beweisen.

a) Die Ordnung der Interferenzfarben.

Mit einigem guten Willen gelingt es, die meisten der beobachteten Farben in die Newton'sche Farbenskala einzuordnen, und zwar in die erste und zweite Ordnung der Reihe, welche nach Newton im reflektierten Licht erscheint ($n_{Luft} < n_{Schicht} < n_{Glas}$).

Tabelle XIV.

Vor Einwirkung des Wassers		Nach Einwirkung des Wassers					
		A-Gebiete		B-Gebiete		E-Gebiete	
Farbe	Δ	Farbe	Δ	Farbe	Δ	Farbe	Δ
blaß Lila	410 mμ	schmutziges Orange	345 mμ	schmutziges Orange	345 mμ	Graublau	200 mμ
Purpur	385	Goldgelb	320	Hellblau	?	Dunkelblau	140
Orange	330	Hellgelb	280	Hellgelb	280		
Grünbraun	275	blaß Grün	270	blaß Grün	270	Dunkelviolett	130

Die optische Dicke ändert sich aber zu schnell bei der Füllung und bei der Entleerung der Poren; außerdem paßt das helle Blau im B-Gebiete gar nicht in die Skala; beim Trocknen erscheint es zwischen Orange und Hellgelb, welche beide von der zweiten Ordnung sind; bei Befeuchtung gehen diese einfach über orangegelbe Übergangsfarben ineinander über. Vor der Einwirkung des Wassers traten selbst noch auffallendere Farbanomalien auf; in bestimmten Gebieten erschienen nacheinander: blasses Blau — tiefes Himmelblau — Purpur — Himmelblau — Graublau — Purpur — schmutziges Gelb — Purpurbraun, so daß die optische Dicke der Schicht einmal zu- und ein andermal abzunehmen schien (siehe die farbige Tafel, Aufn. 3 und 4). Bei Befeuchtung fallen auch hier die „anomalen" Farben Himmelblau und Graublau fort: das schmutzige Gelb verfärbte sich über Purpur und wurde tief Himmelblau und blaß Blau.

b) Farben der Schicht nach dem Eintauchen in eine Flüssigkeit.

Nachdem der Brechungsindex des Glases der Flasche nach den üblichen Methoden bestimmt war, wurde versucht, den Brechungsindex der Schicht selbst auf eine neue Weise zu bestimmen. Dazu wurde die Flasche nacheinander mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt, deren Brechungsindex bekannt war und die Interferenzfarben jedesmal doppelt beurteilt:

die Schicht in der Flüssigkeit tauchend, durch die Flüssigkeit hin beurteilt;

die Schicht nicht in der Flüssigkeit tauchend, aber die Poren mit Flüssigkeit gefüllt.

In beiden Fällen soll die optische Dicke der Schicht dieselbe sein; wir müssen entweder die gleiche Farbe oder zwei Komplementärfarben erwarten, je nachdem die Phasensprünge für die zwei interferierenden Reflexe gleich oder ungleich sind.

Bei bestimmten Flaschen war das in der Tat der Fall und konnte n nach dieser Methode bestimmt werden. Bei der Flasche, an welcher die Dampfspannungsmessungen ausgeführt worden sind, gelang dies allein im Gebiete E, während die anderen Gebiete große Abweichungen zeigten.

c) Abnormal große Helligkeit einzelner Interferenzfarben.

Verschiedene der beobachteten Farben sind merkwürdig brillant: deren Helligkeiten im spektralen Maximum waren bis dreimal größer, als man nach Fresnel berechnet! Diese Helligkeiten können nicht durch eine einfache homogene Schicht erklärt werden, wohl aber durch verschiedene Schichten mit wechselnder Lichtbrechung, also durch eine Schicht mit lamellarem Bau.

Es besteht aber kein Grund um anzunehmen, daß die Schicht so einfach gebaut ist, wie es den klassischen Newton'schen Farben entspricht. So wäre es gar nicht verwunderlich, wenn einer oder mehrere der folgenden komplizierteren Fälle vorkommen würden:

1. Die zwei Arten Poren mit Radien r_1 und r_2 sind nicht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, sondern sie stehen je in größerer Anzahl nebeneinander; wenn diese Gruppen größer als λ sind, entstehen additive Mischfarben.

2. Eine genügend dicke Luftschicht zwischen der Schicht und dem Glase würde die Entstehung von drei Reflexen verursachen, welche untereinander interferieren.

3. Es könnten zwei Schichten übereinander vorkommen, deren die eine Poren mit Radius r_1 hat, die andere Poren mit Radius r_2. Auch dann gibt es drei Reflexe. Die Zahl der Poren pro Kubikzentimeter könnte in den zwei Schichten entweder dieselbe oder verschieden sein.

4. Zwischen den Schichten können kontinuierliche Übergänge stattfinden.

5. Bei quantitativer Berechnung stellt sich aber heraus, daß keine dieser einfachen Hypothesen die Beobachtungen genügend erklärt. Ein lamellarer Bau der Schicht scheint wohl die einzige Möglichkeit, um die großen Helligkeiten einzelner Farben zu erklären: wenn die Lamellen abwechselnd größere und kleinere Brechungsindizes haben, kann in der Tat die Helligkeit fast willkürlich groß werden. Wenn die Dicken der Lamellen gleich sind oder sich mit einfacher Gesetzmäßigkeit wiederholen, kann auch die Sättigung der Farbe sehr groß werden. Eine ähnliche Struktur hat Rayleigh für die Insektenflügel und für die Perlmutter angenommen. Bei der geringen Geschwindigkeit, mit welcher die Verwitterung fortschreitet, und der großen Rolle, welche die Diffusion dabei spielt, scheint es nicht unmöglich, daß eine periodische Struktur nach der Art der Liesegang'schen Ringe entsteht, wie es in ähnlichen Fällen so oft geschieht.

Beobachtungen an anderen verwitterten Flaschen.

Wir wollen jetzt noch fragen, inwiefern unsere Beobachtungen, welche hauptsächlich nur an einer einzigen Flasche geschehen sind, uns über die Eigenschaften des verwitterten Glases im

allgemeinen belehren können. Dazu wurden die anderen zu unserer Verfügung stehenden Flaschen qualitativ untersucht; das Folgende stellte sich dabei heraus:

1. Alle Flaschen hatten Dampfspannungskurven derselben Art; nur war die Anzahl der Diskontinuitäten verschieden: am meisten gab es nur eine, manchmal zwei, einzelne Male drei Treppen. Nach der letzten Treppe folgte immer eine kontinuierliche Farbänderung, bis die Schicht ganz trocken war, in bestimmten Fällen kam auch eine kontinuierliche Änderung zwischen zwei Treppen vor.

2. Ein einziger Fall wurde beobachtet, in dem auch die Befeuchtungskurve eine Diskontinuität zeigte[13]); die Flasche war aber leider so klein, daß keine Messungen daran ausgeführt werden konnten; Hysterese schien hier zu fehlen. Anscheinend haftete hier die Schicht noch fest an der Flasche, so daß die Kapillaren einen Boden hatten.

3. Bestimmte Flaschen waren bei der Verwitterung ganz klar geblieben, wie die vorher beschriebene; andere waren in verschiedenem Maße getrübt. Bei diesen letzteren unterschieden sich die Stadien der Trocknung nicht nur durch Farbton, Helligkeit und Sättigung des reflektierten Lichtes, sondern auch durch Unterschiede in der Trübung, d. h. in der Helligkeit des zerstreuten Lichtes.

4. Die großen Unterschiede in der Helligkeit der Trocknungszonen kommen allgemein vor. Immer hat die zweite Zone fast denselben Farbton wie die erste (wenn die gebrauchte Flüssigkeit keinen zu hohen Brechungsindex hat), aber eine größere Sättigung und meistens eine größere Helligkeit. Bei einer bestimmten (durch KOH angegriffenen) Flasche wurden selbst 3 Zonen fast gleicher Farbe beobachtet, welche sich aber stark durch Helligkeit und Sättigung voneinander unterschieden.

Die Struktur des verwitterten Glases.

In dieser Hinsicht können wir unsere Schlüsse wie folgt zusammenfassen:

1. Verwittertes Glas hat im allgemeinen Poren, deren Halbmesser von 2 bis 20 $m\mu$ variieren kann (siehe die Tabelle XI).

2. Diese Poren gehören zu einer oder zu mehreren Gruppen; innerhalb jeder Gruppe haben sie genau die gleiche Weite, welche sich aber von der einen Stelle der Schicht zur andern langsam ändern kann. Über die gegenseitige Lage der Porengruppen kann nicht viel mit Sicherheit gesagt werden.

3. Die optischen Erscheinungen scheinen nur deutbar durch die Annahme von verschiedenen Schichten mit abwechselnd größerem und kleinerem Brechungsindex; vielleicht sind diese während der Verwitterung in ähnlicher Weise wie die Liesegang-Ringe entstanden.

[13]) An einer Ammoniakflasche von Kahlbaum. Andere Flaschen derselben Sorte waren aber normal.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet zum Beobachten und Messen der Flüssigkeitsaufnahme bzw. Abgabe sehr dünner Häutchen poröser Stoffe.

2. Diese Methode wurde auf eine Schicht verwitterten Glases angewendet. Es ergab sich, daß verwittertes Glas porös ist und daß daran Kapillarkondensation analog an der bei Gelen stattfindet.

3. Aus den Stufen in der Trocknungskurve kann man den Radius der Poren berechnen; es stellt sich heraus, daß verwittertes Glas im allgemeinen eine oder mehrere Gruppen genau gleich weiter Poren enthält, welche Radien von der Ordnung 2 bis 20 $m\mu$ haben.

4. Bei Messungen mit verschiedenen Flüssigkeiten findet man immer denselben Kapillardurchmesser; dies bestätigt, daß hier wirklich Kapillarkondensation vorliegt.

5. Die Kompliziertheit der optischen Erscheinung beweist, daß verwittertes Glas einen verwickelten Bau hat; vielleicht besteht es aus einer Anzahl Schichten von abwechselnd größerem und kleinerem Brechungsexponenten.

6. Eine neue Erklärung für die Hysterese wurde vorgeschlagen, welche auf der Überlegung fußt, daß der Flüssigkeitsmeniskus beim Trocknen halbkugelförmig, beim Verdampfen dagegen zylindrisch ist.

7. Das Verdampfen aus der porösen Schicht setzt stets ein an gewissen „Verdampfungskeimen". Deren Wirkung ist noch nicht ganz klar; es ließ sich aber mit Sicherheit nachweisen, daß die Keime tatsächlich bestehen, und einige ihrer Eigenschaften ließen sich feststellen.

8. In der Literatur sind die Meinungen über die Kapillarkondensation geteilt. Einige Autoren arbeiteten mit frisch dargestelltem Kieselsäuregel und fanden Sorptionskurven mit Stufen und Hysterese, ganz ähnlich wie bei unseren Kurven an verwittertem Glase; andere Forscher arbeiteten mit aktivierten Gelen und aktivierter Kohle und fanden glatte Sorptionskurven ohne Hysterese, ausgenommen bei der Sorption von Wasser. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich aus dem

Unterschied der Porenradien erklären: die letztgenannten Resultate sind anscheinend an feinen Kapillaren erhalten und lassen sich als der Übergang zwischen Kapillarkondensation und Adsorption auffassen. Die Grenze der Kapillarkondensation liegt bei ungefähr 2 mμ; bei weiteren Kapillaren läßt sich die Kapillarkondensation deutlich nachweisen, bei feineren ist nur Adsorption möglich. Daß diese Grenze für Wasser bei kleineren Werten von r liegt, muß der Dipolnatur der Wassermoleküle zugeschrieben werden.

* * *

Herrn Prof. Dr. H. R. Kruyt möchte ich für sein freundliches Interesse an dieser Arbeit aufrichtig danken.

Literatur.

1. van Bemmelen, Z. anorg. u. allg. Chem. **13** (1896) und folgenden; wieder abgedruckt in: Die Absorption (Dresden 1910).
2. Zsigmondy, Z. anorg. u. allg. Chem. **71**, 356 (1911).
3. Zsigmondy, Bachmann, Stevenson, Z. anorg. u. allg. Chem. **75**, 189 (1912).
4. Bachmann, Z. anorg. u. allg. Chem. **79**, 202 (1912).
5. Anderson, Dissertation (Göttingen 1914); auch: Z. physik. Chem. **88**, 191 (1914).
6. Patrick, Kolloid-Z. **36**, 272 (1925) (Zsigmondy-Festschrift).
7. Patrick, Dissertation (Göttingen 1914).
8. Katz, Versl. Akad. Amsterdam **32**, 681 (1923).
9. Kubelka, Kolloid-Z. **55**, 129 (1931).
10. Kubelka und Müller, Kolloid-Z. **88**, 189 (1932).
11. Lambert und Clark, Proc. Roy. Soc. London **117**, 183 (1928); **122**, 497 (1929).
12. Lambert und Foster, Proc. Roy. Soc. London **134**, 246 (1932); **136**, 363 (1932).
13. Lambert und Peel, Proc. Roy. Soc. London **144**, 205 (1934).
14. Lambert und Heaven, Proc. Roy. Soc. London **153**, 584 (1936).
15. Patrick, Coll. Symp. Monogr. **7**, 129 (1930).
16. Bachmann, Z. anorg. u. allg. Chem. **100**, 1 (1917).
17. Bakker, Z. physik. Chem. **86**, 129 (1914).
18. Rabinowitsch, Z. physik. Chem., Abt. B. **16**, 43 (1932).
19. Allmand und Burrage, Proc. Roy. Soc. London A. **130**, 610 (1931).
20. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928).
21. Hamaker, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **57**, 61 (1938).
22. Rayleigh, Philos. Mag. **37**, 98 (1919); Papers VI, 584.
23. Poulton, Proc. Roy. Soc. **42**, 94 (1887).

Alterung der Oberflächen von Lösungen, V.

Die Berechnung der Geschwindigkeit der aktivierten Anreicherung von gelöstem Farbstoff an der Oberfläche von Benzopurpurin 10 B-Lösungen.

Von K. S. Gururaja Doss, Bangalore (S.-India).[1])

(Eingegangen am 13. April 1939)

Durch Anwendung einer modifizierten Methode zur Messung der Oberflächenspannung nach Langmuir-Adam hat sich die Möglichkeit ergeben, die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit welcher sich der gelöste Stoff — vom Typ des Benzopurpurin 10B — an der Oberfläche wässeriger Lösungen dieser Körper anreichert (1, 2, 3, 5). Dabei wurde gefunden, daß die Anreicherung langsam vor sich geht und sich am besten auf Grund der Annahme aktivierter Anreicherung deuten läßt. Dieser Gedanke erweist sich auch als hilfreich bei der Deutung sowohl des hohen Temperaturkoeffizienten der Anreicherungsgeschwindigkeit, als auch der Änderung der Oberflächenspannung mit der Zeit. Die Natur der Potentialschranke, auf die die aktivierte Anreicherung zurückzuführen ist, wurde erst kürzlich in einer Veröffentlichung beschrieben (6, 7). Es konnte gezeigt werden, daß das Verhalten von Cetylpyridiniumbromid-Lösungen (7, 9) sich am besten erklären läßt, wenn man den elektrischen Einfluß der diffusen Doppelschicht berücksichtigt, die durch den ersten Anteil der Molekeln des gelösten Stoffs gebildet wird, die sich in der Grenzfläche anreichern. Anderseits läßt sich die langsame Anreicherung an Oberflächen von Lösungen von Benzopurpurin 10B nicht ganz befriedigend mit der Annahme elektrischer Effekte in der Grenzfläche erklären (7). In der vorliegenden Veröffentlichung ist nun speziell der für die Aktivierung (in Benzopurpurin-Lösungen) verantwortliche Faktor im einzelnen untersucht worden; weiterhin wurde versucht, die Anreicherungsgeschwindigkeit aus theoretischen Betrachtungen abzuleiten.

Frühere Arbeiten.

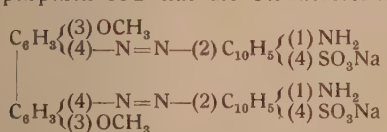
Die einzige quantitative Formulierung der Anreicherungsgeschwindigkeit von Molekeln an der Oberfläche von Lösungen haben Bond und

[1]) Übersetzt von H. Kauffmann (Leipzig).

Puls gegeben (8). Sie müssen jedoch zugeben, daß ihre Endergebnisse nicht mit den Daten übereinstimmen, die der Verfasser der vorliegenden Arbeit an Lösungen von Benzopurpurin 6B erhielt. Ohne die Veröffentlichung von Bond und Puls im einzelnen zu kritisieren, sei immerhin soviel gesagt, daß diese Diskrepanz nicht verwunderlich ist, da ja die Formulierung der beiden Forscher nur für solche Systeme gelten soll, in denen 1. die zur Aktivierung der Anreicherung erforderlichen Energiebeträge sehr klein sind, so daß die Geschwindigkeit eigentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt wird, und 2. der gebildete Film vom gasförmigen Typ sein soll. Bei den Lösungen von Benzopurpurin 10B ist aber keine einzige von diesen Bedingungen erfüllt, so daß sich für diese Fälle eine andere Formulierung als nötig erwies.

Der Mechanismus der Adsorption.

An der Oberfläche einer wässerigen Lösung macht sich Adsorption dann besonders bemerkbar, wenn die hydrophilen und die hydrophoben Gruppen im Molekül des gelösten Stoffs in einem passenden Verhältnis zueinander stehen. Ein zu großer hydrophober Anteil, wie z. B. im Cetylalkohol, würde die Substanz unlöslich machen, zu starkes Überwiegen des hydrophilen Anteils wiederum, wie es in der Essigsäure beispielsweise der Fall ist, würde die Adsorbierbarkeit zu sehr herabmindern. Das Molekül des Benzopurpurin 10B hat die Strukturformel



Darin sind vier stark hydrophile Gruppen enthalten. Die Löslichkeit des Farbstoffs in Wasser ist auf das Vorhandensein eines großen Überschusses an hydrophilem Anteil zurückzuführen. Das Farbstoffmolekül sei nun einmal in schematischer Weise wie in Fig. 1 dargestellt. Darin

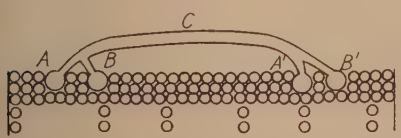


Fig. 1

bedeuten A und A′ die Aminogruppen, B und B′ die Sulfonatgruppen und C endlich den mehr oder minder hydrophoben Rest des Moleküls. Es gibt nun offensichtlich zwei Möglichkeiten, wie sich das Farbstoffmolekül in der Grenzfläche Luft/Lösung orientieren kann. Die Figuren 1 und 2 stellen diese dar. Sterische Hinderung tritt bei keiner der beiden Möglichkeiten auf, da ja um die einzelnen Bindungen freie Rotation stattfinden kann. Dabei wird höchstwahrscheinlich bei einer Orientierung nach Fig. 1 das Molekül nicht in der Grenzfläche festgehalten werden, sondern der stark löslichkeitsfördernde Einfluß der beiden in Wasser tauchenden Gruppen AB und A′B′ wird sich bemerkbar machen. Bei einer Orientierung dagegen, wie sie in Fig. 2 dargestellt wird, ist der

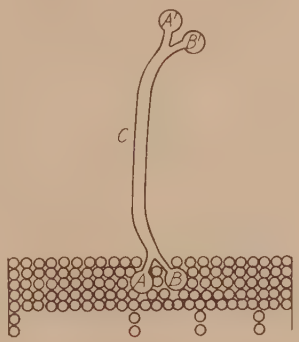


Fig. 2

Einfluß der hydrophilen Gruppen stark herabgemindert: das Molekül wird in der Grenzfläche stabil gehalten. Diese Stabilisierung wird um so wirksamer sein, wenn eine Anzahl so orientierter Moleküle durch geeignete Anordnung der in den freien Raum hineinragenden Dipol- und ionisierten Endgruppen ineinandergreifen. Auf der anderen, der Lösungsseite der Grenzfläche, wird dieser Verkettungseffekt praktisch gleich Null sein, weil die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den ionisierten Endgruppen wie auch die Dipolkräfte durch die Anwesenheit eines Mediums mit hoher Dielektrizitätskonstante stark in ihrer Wirksamkeit verringert werden. Daß der mit Benzopurpurin 10B erhaltene Film (7) sich wie ein stark kondensierter verhält, ist wahrscheinlich auf einen solchen Verkettungseffekt zurückzuführen. Der zahlenmäßig kleine Wert, den der Verfasser (7) für den Querschnitt des orientierten Farbstoffmoleküls erhielt [30 Å (1)], wird durch die Fig. 3 sehr gut veranschaulicht, die die tatsächliche Orientierung des adsor-

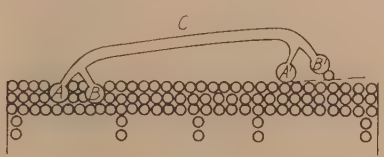


Fig. 3

bierten Moleküls in der Grenzfläche zeigt. Daraus geht wohl klar hervor, daß der Primärvorgang bei der Stabilisation eines Moleküls der gelösten Substanz in der Grenzfläche die Loslösung eines der hydrophilen Enden des Farbstoffs von der Oberfläche der Lösung sein muß.

Zunächst sei also der Mechanismus der Loslösung eines hydrophilen Endes des Farbstoffmoleküls aus der Lösungsoberfläche betrachtet. Die Amino- wie auch die Sulfonatgruppen haben starke Affinität zum Wasser. Die Festigkeit der Bindung zwischen diesen Gruppen und Wasser ist vielleicht noch größer als die zwischen den Wassermolekülen selbst. Daher kommt dieser Vorgang — der Loslösung eines hydrophilen Endes des Farbstoffmoleküls — nicht dadurch zustande, daß eine Bindung zwischen hydrophiler Gruppe und Wasser aufgespalten wird, sondern vielmehr durch die Sprengung einer „Wasser—Wasser-Bindung", wie aus Fig. 3 hervorgeht. Die Anreicherungsgeschwindigkeit ist einfach abhängig von der Geschwindigkeit des gleichzeitigen Abreißens der beiden, fest an den Amino- und Sulfonatgruppen haftenden Wassermoleküle von der Lösungsoberfläche. In erster Näherung kann weiter angenommen werden, daß die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Wassermolekül aus der Lösungsoberfläche losreißen läßt, kaum davon beeinflußt wird, ob es anderseits an eine hydrophile Gruppe gebunden ist.

Die Berechnung der Anreicherungsgeschwindigkeit und Vergleich mit den Versuchsergebnissen.

Zunächst sollen nun die oben entwickelten Gedankengänge in quantitativer Form ausgedrückt werden. Die Zahl der Wassermoleküle in der Oberfläche der Lösung sei n' und x der Molbruch des gelösten Stoffes in der Lösung. Wenn x klein ist, wird die Zahl der Farbstoffmoleküle an der Oberfläche $n'x$ betragen. Da jedes Farbstoffmolekül vier hydrophile Gruppen besitzt, ist die Zahl der Wassermoleküle, die bei dem Adsorptionsvorgang zu berücksichtigen sind, gleich $4\,n'x$. Weiterhin kann angenommen werden, daß ein Drittel dieser Wassermoleküle senkrecht zur Oberfläche schwingt und so eine Möglichkeit hat, diese zu verlassen. Die in Frage kommenden Wassermoleküle sind also $= \frac{4\,n'x}{3}$.

Die Geschwindigkeit, mit der sich diese Wassermoleküle aus der Oberfläche lösen, ergibt sich zu

$$\frac{4\,n'x}{3}\,\nu\,\Phi,$$

worin ν die Schwingungsfrequenz des Wassermoleküls und Φ die Wahrscheinlichkeit der Loslösung eines Wassermoleküls während einer Schwingungsperiode bedeuten. Der Wert von Φ wird aus dem Ausdruck erhalten:

$$\left(\frac{E}{RT}\right)^{z-1} \cdot \frac{e^{-\frac{E}{RT}}}{(z-1)!}$$

Darin drückt E die Aktivierungsenergie, T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und $2\,z$ die Anzahl quadratischer Terme aus, die zur Aktivierungsenergie beitragen. Die Geschwindigkeit des gleichzeitigen Loslösens zweier Wassermoleküle, die an A und B gebunden sind, beträgt somit

$$\frac{4\,n'x}{3}\,\nu\,\Phi^2.$$

Das Losreißen eines Paares von Wassermolekülen stabilisiert ein (Fig. 3, rechte Seite) Farbstoffmolekül in der Grenzfläche. Die Anreicherungsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes in der Flächeneinheit pro Sekunde ist somit

$$1/2 \cdot \frac{4\,n'x}{3}\,\nu\,\Phi^2.$$

Wir haben angenommen, daß die Werte von ν und Φ nicht merklich dadurch beeinflußt werden, daß auf einer Seite eine Bindung an die hydrophilen Gruppen vorliegt; deshalb lassen sich die beiden Größen ν und Φ berechnen, und zwar auf Grund von Wheeler's Theorie der Flüssigkeiten in Anwendung auf eine Oberfläche von reinem Wasser. Die Werte von $\frac{n'\nu}{3}$ und Φ werden von Wheeler (10) wie folgt angegeben:

$$\frac{n'\nu}{3} = \frac{2}{\sqrt{3}\,\sigma^2} \cdot \frac{8\sqrt{6}}{7\sqrt{\pi}} \cdot \frac{p^4}{v^4} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{\overline{m}\,kT}} = 1{,}1 \cdot 10^{27} \text{ (für Wasser)}$$

und

$$\Phi = \frac{1{,}15 \cdot 10^{-5}\,\dot{p}\,\mathrm{mm}V^{13/3}}{p^4} = 1{,}1 \cdot 10^{-5} \text{ (für Wasser)}$$

hierin bedeuten: σ den Durchmesser eines Wassermoleküls, p den Parachor des Wassers, V das Molekularvolumen von Wasser, $\overline{m}$ die absolute Masse eines Wassermoleküls, k die Boltzmann'sche Konstante, T die absolute Temperatur, $\dot{p}$ mm den Dampfdruck des Wassers in Millimeter Quecksilbersäule.

Obwohl die Wheeler'sche Theorie nur auf nichtpolare Flüssigkeiten streng angewandt werden kann, ist doch anzunehmen, daß auch für Wasser auf Grund dieser Theorie die richtige Größenordnung der Werte von n' und ν ermittelt werden kann.

Wenn wir nun die drei Ausdrücke kombinieren, erhalten wir die Anreicherungsgeschwindigkeit zu $2{,}7 \cdot 10^{17}\, x$.

Beim Vergleich mit den Versuchsergebnissen ist folgendes zu beachten: Die Formulierung sollte anwendbar sein auf die Anfangsgeschwindigkeit der Anreicherung an der Oberfläche verdünnter Lösungen von Benzopurpurin 10B, da unter diesen Bedingungen der Einfluß der elektrischen Doppelschicht vernachlässigt werden kann. Für eine $^1/_{4000}$molare Farbstofflösung hat x den Wert $4{,}5 \cdot 10^{-6}$, so daß sich die Anreicherungsgeschwindigkeit zu $1{,}1 \cdot 10^{12}$ Molekülen pro Quadratzentimeter und Sekunde berechnet. Nunmehr sei die Anreicherungsgeschwindigkeit aus den Versuchsdaten ermittelt. Der Teil der Oberfläche, der sich binnen einer Minute bedeckt, war gleich 0,028 (5). Die Querschnittsfläche des Farbstoffmoleküls hatte die Größe $30 \cdot 10^{-16}$ cm^2; somit erhält man als Versuchsergebnis für die Anreicherungsgeschwindigkeit $1{,}6 \cdot 10^{11}$ Moleküle pro Quadratzentimeter und Sekunde. Der für die Anreicherungsgeschwindigkeit berechnete Wert ist also von derselben Größenordnung wie der beobachtete und unterscheidet sich von diesem nur um einen Faktor, der etwa den Wert 7 hat. Dieser Unterschied ist möglicherweise nur auf einen Teil der gesamten Farbstoffmoleküle in der Oberfläche zurückzuführen, deren hydrophile Enden sich nahe der Oberfläche befinden.

Die Art der Orientierung, bei welcher einige stark hydrophile Gruppen aus der Lösung herausgerissen werden, ist eine neue und unerwartete Erscheinung im Verhalten der Oberflächenfilme. Aus diesem Grunde hat auch der Verfasser andere Mechanismen der Aktivierung ins Auge gefaßt, wie zum Beispiel einmal die Dehydratation der hydrophilen Gruppen (2) und weiterhin die Loslösung von schwach hydrophilen Gruppen (7). Die Ergebnisse der vorliegenden quantitativen Behandlung schließen jedoch diese Möglichkeiten aus und stützen die Annahme, daß die Ablösung des einen hydrophilen Teils des Moleküls diejenige Stufe des Anreicherungsvorganges ist, die die Geschwindigkeit bestimmt.

Der Einfluß von Nicht-Elektrolyten auf die Anreicherungsgeschwindigkeit.

Für den vom Verfasser selbst beobachteten Einfluß kapillaraktiver Stoffe auf die Anreicherung (5) ist eine glaubhafte Deutung möglich. Wird die Oberfläche einer wässerigen Lösung von Benzopurpurin 10B, welche etwas Äthylalkohol enthält, mit Hilfe der Barrieren gereinigt, dann kommen die Äthanolmoleküle sehr rasch wieder an die Oberfläche, weil für die Anreicherung nur eine geringe oder gar keine Aktivierungsenergie nötig ist. Die C_2H_5-Gruppen der Äthylalkoholmoleküle in der Grenzfläche heften sich möglicherweise an die hydrophoben Teile des Benzopurpurinmoleküls, wodurch die Zahl der hydrophilen Gruppen pro Farbstoffmolekül merklich vergrößert und die Anreicherungsgeschwindigkeit ständig verringert würde.

Schlußfolgerungen.

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten der Anreicherungsgeschwindigkeit an Oberflächen von Benzopurpurin 10B-Lösungen zeigt:

1. daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang darin besteht, daß sich (in jedem Molekül) gleichzeitig zwei hydrophile Zentren aus der Lösungsoberfläche losreißen, und

2. daß die Bindung zwischen hydrophiler Gruppe und Wasser mindestens ebenso fest ist wie zwischen den Wassermolekülen untereinander.

Es ist wahrscheinlich, daß die Amino- und die Sulfonatgruppen diese hydrophilen Zentren des Farbstoffmoleküls darstellen. Von diesem Gesichtspunkt aus das Verhalten ähnlich gebauter Stoffe mit Hilfe der Filmtechnik einmal zu beobachten, ist von größtem Interesse.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß das in der Luft/Lösung-Grenzfläche adsorbierte Benzopurpurin 10B-Molekül eines seiner hydrophilen Enden aus der Lösung heraus in den darüber befindlichen freien Raum reckt. Auf Grund dieser Vorstellung wurde die Anreicherungsgeschwindigkeit mit Hilfe der Wheeler'schen Theorie der Flüssigkeiten berechnet. Die theoretischen und die experimentellen Daten stimmen gut miteinander überein. Der Einfluß von Nicht-Elektrolyten auf die Anreicherungsgeschwindigkeit dieses Farbstoffes findet eine befriedigende Deutung. Ein wesentlicher Zug der Behandlung ist, daß die Methode einen sehr weiten Spielraum hat und sich auf alle ähnlichen Systeme anwenden läßt.

Literatur.

1. Doss, Current Science **4**, 405 (1935).
2. Doss, Proc. Indian Acad. Sci. **4**, 97 (1936).
3. Doss, Current Science **5**, 645 (1937).
4. Doss, Current Science **6**, 446 (1938).
5. Doss, Kolloid-Z. **84**, 138 (1938).
6. Doss, Current Science **7**, 182 (1938).
7. Doss, Kolloid-Z. **86**, 205 (1939).
8. Bond und Puls, Philos. Mag. (7) **24**, 864 (1937).
9. Adam und Schute, Trans. Faraday Soc. **34**, 758 (1938).
10. Wheeler, Trans. Nat. Inst. Sci., India **1**, 340, 343 und 353 (1938).

Aus dem Institut für medizinische Physik der Universität Pécs, Ungarn.

Osmose und Quellung und ihre biologische Bedeutung.

Von E. Ernst, Pécs. (Eingegangen am 22. April 1939)

„Im Prinzip könnte man den osmotischen Druck innerhalb einer völlig starren Zelle auch rein manometrisch messen"; diese Behauptung Euckens (1) kann als die letzte Konsequenz der van't Hoff'schen Lehre von der Osmose betrachtet werden. Das Bestreben, die Lösungen gleich den Gasen einer exakten Behandlung zu unterziehen, fand eine ausgezeichnete Unterstützung in Pfeffers Meßergebnissen bezüglich osmotischer Drucke, deren Zahlenwerte van't Hoff als mit jenen Druckwerten identisch erkannte, welche durch den gelösten Stoff im Gaszustande — im selben Volumen — ausgeübt worden wären. Diese Konzeption führte dann einerseits zu dem bekannten großartigen Aufschwung in der Bearbeitung der Lösungen, setzte aber anderseits der weiteren Erkenntnis Schranken, die sich heute noch teilweise als sehr wirksam zeigen. Denn diese Auffassung stellte die gelöste Substanz in den Vordergrund, während das Lösungsmittel — infolge der Analogie mit den Gasen — als leerer Raum behandelt wurde. Nichtsdestoweniger verbreitete sich die Erkenntnis in immer weiteren Kreisen, daß der osmotische Druck nicht durch die Kinetik des gelösten Stoffes, welcher die Membran nicht passiert, bedingt wird, sondern im Gegenteil durch das frei permeierende Lösungsmittel. Ließ man dementsprechend die Gasdruck-Analogie der Osmose fallen, dann mußte auch der osmotische Druck seine zentrale Stellung unter den übrigen Erscheinungen der Lösungen einbüßen; so bedeutet die Bemerkung in Lewis-Randall's Thermodynamik (2): „. . . der osmotische Druck stellt keine Erscheinung von primärer Bedeutung vor . . ." meines Erachtens die endgültige Abwendung von übertriebenen Behauptungen.

I. Die Betrachtung, welche die klassische Theorie der Osmose zurückzudrängen berufen war, fand durch Findlay (3) einen treffenden Ausdruck: „Ganz allgemein ausgedrückt, liegt die Ursache der Osmose in der Differenz zwischen der freien Energie oder Aktivität des reinen und der freien Energie des in der Lösung befindlichen Lösungsmittels". Dies bedeutet natürlich ein Loslösen von dem Standpunkt, welcher den osmotischen Druck nur als durch die Wärmebewegung der gelösten Moleküle bedingt anzusehen vermochte; es muß jedoch auch darauf hingewiesen werden, daß das Loswerden von der „kinetischen Theorie der Osmose" auf Grund von Ostwald's Arbeiten (4) seit 1911 ebenfalls erreicht werden konnte. Wo. Ostwald war nämlich meines Wissens der erste, der „die enge Verwandschaft zwischen Solosmose und Gelquellung" erkannte, und eben auf Grund dieser Betrachtung läßt es sich sehr anschaulich zeigen, daß die Osmose in der klassischen Theorie überhaupt nicht entsprechend behandelt wurde. Denn wird ein quellfähiger Körper mit einer grob durchlöcherten Platte von der Quellungsflüssigkeit „getrennt" — wie z. B. in Reinke's Versuchen —, so übt die eindringende Quellflüssigkeit einen Druck, den Quellungsdruck aus. Die engste Verwandschaft dieser Erscheinung mit der Osmose bedarf keiner näheren Beschreibung, umsoweniger, da ja der Druck in beiden Fällen durch dieselbe Funktion der Dampfdruckverminderung der Flüssigkeit dargestellt wird. Eine kinetische Deutung des Druckes — bezogen auf den quellenden Körper — wäre aber ein Unsinn, da einerseits die Gastheorie für den festen Körper und die durchlöcherte Platte natürlich versagt, anderseits ein großer Druck ausgeübt wird, wenn z. B. 10 g feste Substanz mit 1 ccm Flüssigkeit quillt, so daß die Betrachtung des leeren Raumes hier ebenfalls nicht in Frage kommen kann.

Das wichtige Moment im Zustandekommen des Druckes ist vielmehr der Umstand, daß von den beiden Stoffen der eine, der quellende Körper, verhindert ist, sich gleichmäßig zu verteilen, während der andere, die Quellflüssigkeit frei wandert. Es ist nun bekannt, daß die Quellflüssigkeit der freien gegenüber eine Dampfdruckerniedrigung erfährt; diese Dampfdruckerniedrigung nimmt die zentrale Stelle in dem ganzen Erscheinungskomplex ein; durch ihren Zahlenwert werden die einzelnen Teilerscheinungen der Quellung quantitativ bestimmt, unter diesen auch der Quellungsdruck, welcher also keine führende Rolle im Erscheinungskomplex spielt. Eine gewisse Sonderstellung besitzt jedoch der Druck; während nämlich die übrigen Erscheinungen der Quellung ohne jeden besonderen technischen Eingriff auftreten, ist ein Druck nur in dem Falle zu beobachten, wenn die Quellung mit einer gewissen Kraft verhindert wird. Durch diesen Widerstand wird der Quellungsvorgang dazu gebracht, um mechanisch

Wirkung — den Quellungsdruck — auszuüben und auch Arbeit zu leisten (wenn der Widerstand bewegt wird). Dieser Umstand bildet aber einen ganz allgemeinen Zug jedes Vorganges, da zum Arbeitsgewinn immer gewisse Systembedingungen vorhanden sein müssen, jeder Prozeß kann nur in einer adäquaten Struktur Arbeit leisten. (So ist z. B. der Kalorienwert von Brennstoffen ohne Zweifel das Wesentliche — die „Ursache" — bei Betätigung der Maschinen, die Wärme des verbrennenden Benzins kann jedoch bekanntlich z. B. nur mittels der Kolbenstruktur des Automobils eine Arbeit leisten.) Wir fassen also die Quellung in der Weise auf, daß die Energiequelle des Vorganges durch die Dampfdruckdifferenz zwischen der freien und der Quellflüssigkeit geliefert wird, während die Systembedingungen der mechanischen Leistung darin bestehen, daß nur die Quellflüssigkeit sich frei bewegen kann, der quellende Körper hingegen unfähig ist, sich gleichmäßig zu verteilen.

Auf Grund dieser Betrachtung läßt sich auch die Osmose leicht formulieren; zu diesem Zwecke wollen wir von folgendem Beispiel ausgehen: es sei eine Alkohol—Wasser-Lösung gegeben, welche 72 Gew.-Proz. Alkohol enthält; der Mol-Bruch für beide Komponenten beträgt 0,5. Wollte man die Erscheinung der Osmose an diesem System im Sinne der klassischen Theorie beschreiben, so könnte man nicht einmal den ersten Schritt machen, da es ja keinen Sinn hat, hier einen Unterschied zwischen gelöstem Stoff bzw. Lösungsmittel zu machen, oder den einen Stoff als Gas, den anderen als leeren Raum zu betrachten. Aber abgesehen von allen derartigen Gesichtspunkten könnte sich jedenfalls für den osmotischen Druck nur ein einziger Wert ergeben, da die Konzentration für beide Stoffe die gleiche ist. Dem ist aber nicht so!

In Anbetracht dessen, daß die Entdeckung der Osmose durch Nollet gerade am Alkohol—Wasser-System gemacht wurde, erscheint es vielleicht als gerechtfertigt, die Erscheinung an diesem Beispiel zu analysieren. Wird nun eine solche Lösung einem osmotischen Versuch unterworfen, so können sich vier verschiedene Werte für den osmotischen Druck ergeben, entsprechend den folgenden vier Möglichkeiten. 1. Die Membran ist für Wasser semipermeabel, und a) befindet sich außerhalb des Osmometers reines Wasser, so diffundiert es hinein zur Lösung; b) wird das Osmometer in reinen Alkohol getaucht, so wandert das Wasser von innen nach außen. 2. Die Membran ist für Alkohol semipermeabel, und c) taucht die osmotische Zelle in Wasser, so kommt Alkohol von innen nach außen; d) befindet sich aber außen Alkohol, so wandert er nach innen.

An der Hand dieses Beispiels ist es also ein Leichtes einzusehen, daß in der allgemeinen Beschreibung der Osmose die klassische Theorie versagt, während die Erscheinung in folgender Form vollkommen erfaßt werden kann. Bei Mischung ändert sich die Aktivität der Komponenten; diese Änderung ist die „Ursache" der Erscheinungen, unter denselben auch der osmotischen Flüssigkeitswanderung mit Druckleistung, während die maschinellen Systembedingungen der letzteren dadurch geliefert werden, daß die eine von den Komponenten durch die semipermeable Wand an der gleichmäßigen Verteilung verhindert ist, gegenüber der anderen, welche frei permeiert. Wir unterscheiden daher unter den Komponenten des Systems die frei permeierende von der nicht permeierenden (anstatt vom Lösungsmittel bzw. gelöstem Stoff zu sprechen) und schreiben die zentrale Stelle der Dampfdruckdifferenz der frei beweglichen Komponente zu.

II. Es könnte nun mit van't Hoff bemerkt werden, daß eine Debatte über die Ursache der Osmose fruchtlos sei, und darum dürften auch obige Ausführungen als ziemlich überflüssig erscheinen, um so eher, da die Beschreibung der Osmose mittels der Dampfdruckverminderung des Lösungsmittels von Anfang an zur vollen Gültigkeit gelangte neben derjenigen mittels der Kinetik des Gelösten. Es wurden also die beiden Beschreibungsarten schon seit langer Zeit als gleichberechtigt anerkannt, und es geht auch aus der Literatur der letzten Jahre klar hervor (5—13), wie tief eingewurzelt die Betrachtung ist, welche die Osmose mit dem gasähnlichen Verhalten des gelösten Stoffes erklären will. Wir haben nun oben versucht an einem Beispiel zu zeigen, daß die klassische Theorie —, die Beschreibungsweise mittels der Gasanalogie— versagt.

Es ergibt sich nun die Frage, ob eine Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen experimentell erbracht werden kann? Wir wollen folgendes Experiment überlegen: innerhalb und außerhalb einer semipermeablen Zelle befindet sich die gleiche Lösung (von derselben Konzentration) im Gleichgewicht; nun soll eine konstante Temperaturdifferenz zwischen den beiden Seiten der Membran gesetzt werden, z. B. so, daß die innere Lösung fortdauernd gekühlt, die äußere hingegen fortdauernd gewärmt wird. Was für eine Wirkung ist von dieser konstanten Tem-

peraturdifferenz, welche also zwischen den gleichkonzentrierten Lösungen innerhalb bzw. außerhalb der Membran besteht, zu erwarten? 1. Im Sinne der klassischen Theorie sollte der „Gasdruck" des gelösten Stoffes an der wärmeren Seite größer sein, somit hätten wir eine Flüssigkeitswanderung von der kälteren Seite nach der wärmeren — von der Stelle geringeren osmotischen Drucks nach der des größeren — zu erwarten. 2. Im Sinne der Auffassung, laut welcher die Dampfdruckdifferenz der frei permeierenden Komponente der ausschlaggebende Faktor ist, haben wir eine Flüssigkeitsbewegung entgegengesetzter Richtung zu erwarten, und zwar von der wärmeren Seite zu der kälteren, da ja der Dampfdruck in der ersteren größer ist, und so die Flüssigkeit von dieser Seite nach derjenigen niedrigeren Dampfdrucks hinübergehen muß.

Die Versuche, welche diesbezüglich ausgeführt wurden (13), lieferten Ergebnisse, die der neueren Auffassung entsprechen. Bei diesen Versuchen spielt die Art der Membran eine hervorragende Rolle, und zwar hauptsächlich von dem Gesichtspunkt aus, ob sie aus einer zusammenhängenden Schicht (z. B. Lipoid, Eiweiß) besteht, oder aber eine sogenannte Niederschlagsmembran darstellt; die ausführliche Besprechung dieser Frage gehört jedoch nicht in den Rahmen vorliegender Mitteilung. Hier sei nur die Tatsache hervorgehoben, daß die experimentelle Prüfung der Theorien der Osmose zu dem Resultat führte, daß von zwei gleichkonzentrierten Lösungen die wärmere an die kältere Flüssigkeit abgeben kann, wodurch sie konzentrierter, die kältere hingegen verdünnter wird.

Dieser neue experimentelle Befund steht zwar in schroffem Gegensatz zu dem, was man auf Grund der klassischen Theorie erwartet hätte, es dürfte jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß der Gedanke, die — infolge des Lösungsvorganges eingetretene — Dampfdruckerniedrigung durch Temperatursteigerung zu kompensieren, schon vor langer Zeit auftauchte, ohne jedoch meines Wissens zu einem tatsächlichen Ergebnis geführt zu haben (14, 15).

III. Auf Grund obiger Überlegungen und Versuchsergebnisse möchten wir also als begründet ansehen, daß für die Beschreibung der Osmose die „kinetische" Theorie verlassen und die neuere Auffassung in der obigen Formulierung angenommen wird. Wenn nun der Kürze halber von der Dampfdrucktheorie der Osmose gesprochen und die kinetische Theorie derselben zurückgewiesen wird, so will dies natürlich keine Stellungsnahme etwa in der Frage der kinetischen Theorie der Materie bedeuten, wie es scheinbar von einigen Seiten mißverstanden wurde. Unser Einwand betrifft also nur die Anschauung, welche den gelösten Stoff als ein Gas und das Lösungsmittel als den leeren Raum fürs Gas betrachtet. Wie stark aber der Geist der Forscher durch diese Betrachtung ergriffen wurde, erhellt daraus, daß van't Hoff, der übrigens sich von seiner glänzenden Idee nicht irreführen ließ, mittels derselben das Ludwig-Soret'sche Phänomen erklären wollte. Die Richtigkeit des Zusammenhanges $\frac{T_1}{T_2} = \frac{C_2}{C_1}$ würde tatsächlich darauf hinweisen, daß der gelöste Stoff sich im Lösungsmittel verteilt, wie wenn das letztere nur den leeren Raum für die gasartige Bewegung des Gelösten abgeben würde. Die Literatur dieser Frage zeugt aber gar nicht für die Gesetzlichkeit einer derartigen Verteilung, wie es aus den Arbeiten von Wereide (16) und von Chipman (17) besonders klar hervorgeht*); es läßt sich somit gar nicht darüber sprechen, daß durch das Ludwig-Soret'sche Phänomen eine experimentelle Stütze für die Gasanalogie des Gelösten geliefert worden wäre.

Wir wollen anderseits nur diese Analogie negieren, d. h. wir verwerfen nur die unmittelbare Bedingtheit der Osmose durch die gasartige Bewegung der gelösten Teilchen, nehmen aber hier von einer Theorie der Lösungen oder einem Erklärungsversuch, wie die Dampfdruckänderung der Lösungskomponenten zustande kommt, Abstand. So beschäftigen wir uns hier weder mit den Ausführungen Fredenhagen's (5), noch betrifft unsere Stellungnahme z. B. die Arbeit von Meyer und Lühdemann (18), in welcher für die Erklärung der Dampfdruckerniedrigung die Kinetik des Gelösten in Anspruch genommen wird. Von uns wird nur die Auffassung betont, daß zur Erklärung der osmotischen Flüssigkeitsbewegung jede besondere Hypothese überflüssig ist, da sie allein in der Tatsache der Dampfdruckabnahme der frei permeierenden Komponente eine völlige, quantitativ faßbare Erklärung findet.

Aus diesem Gesichtspunkt wären ausführliche Ergebnisse osmotischer Versuche mit jenen Systemen sehr interessant, die von Ullmann (19) bzw. von Baker (20) beschrieben wurden und in welchen der Dampfdruck des Lösungsmittels eine Zunahme aufwies.

*) Vgl. die Ergebnisse des modernen „Trennrohr"-Verfahrens.

IV. Die nötige strukturelle (maschinelle) Einrichtung der Osmose wird — laut den obigen — darin erblickt, daß ein flüssiges System in 2 Bezirke geteilt wird, und zwar mittels einer Wand, welche für die einzelnen Komponenten des Systems verschiedene Permeabilität aufweist; die energetische Grundlage der Erscheinung wird durch die Aktivitätsdifferenz geliefert, welche die permeierende Komponente außerhalb bzw. innerhalb der Wand besitzt. Somit ist die Beschreibung der ganzen Erscheinungsgruppe auf die experimentell meßbaren Werte der Aktivitäten zurückgeführt, und wir wollen im folgenden einige Gesichtspunkte kurz erwähnen, die den Vorteil dieser Formulierung demonstrieren sollen.

1. Es dürfte der didaktische Gesichtspunkt erwähnt werden, daß es kaum je jemandem gelungen ist, der Hörerschaft greifbar zu erklären, wie die osmotische Flüssigkeitswanderung durch die Kinetik der gelösten Moleküle unmittelbar hervorgerufen werden kann, geschweige denn, wie dann die Quellung motiviert sein könnte? Aber auch dessenungeachtet, nachdem die Flüssigkeitswanderung mit der Kinetik des Gelösten erklärt wurde, mußte man doch die Dampfdruckgröße des Lösungsmittels in Anwendung bringen, um die Siedepunktserhöhung bzw. Gefrierpunktserniedrigung erklären und mathematisch formulieren zu können. Es machte sich somit auch eine Zwiespaltigkeit in der Erklärung der verschiedenen Teilerscheinungen der Lösungen fühlbar; demgegenüber werden in der neueren Fassung nur die Werte der Dampfdruckänderungen benötigt, um den Druck, die Gefrierpunkserniedrigung und Siedepunktserhöhung einheitlich erklären und quantitativ angeben zu können, wie dies an anderer Stelle gezeigt wurde (13).

2. Für die Richtigkeit der Ostwald'schen Betrachtung, nämlich der vereinigten Behandlung von Osmose und Quellung — beide sind hauptsächlich biologische Erscheinungen! — soll als Beispiel das Verhalten der Lebewesen gegen niedrige Temperatur angeführt werden. Würden die lebenden Gewebe bloß eine wässerige Lösung von Kristalloiden darstellen, so müßten sie bei tieferen Temperaturen zugrundegehen; denn bei fortschreitender Abkühlung unter 0° C würde mehr und mehr Wasser ausfrieren, und z. B. auch die konzentrierteste NaCl-Lösung würde unter —22° C alles Wasser dem Ausfrieren überlassen. Die quellenden Systeme zeigen nun zwar, solange sie einen hohen Wassergehalt besitzen, zu den Lösungen ähnliche Verhältnisse, enthalten sie aber nur noch wenig Wasser (50 Proz. und weniger), so wird dieses mit einer gewaltig zunehmenden Kraft zurückgehalten, so daß es kaum noch eine Entweichungstendenz aufweist. Dadurch also, daß die lebenden Gewebe neben Lösungswasser auch Quellungswasser enthalten, sind sie gegen Kälte viel ausgiebiger geschützt [vgl. Ernst und Fricker (21)].

3. Es wurde oben unserer Versuche Erwähnung getan, nach welchen Lösungsmittel von der wärmeren Lösung an die kältere gleichkonzentrierte abgegeben werden kann, indem die erstere konzentrierter und die kältere verdünnter wird. Die große biologische Bedeutung dieses Versuchsergebnisses kann nur ermessen werden, wenn man die unübersehbare Literatur einigermaßen kennt, welche sich mit dem Problem beschäftigt, wie die lebenden Systeme fähig sind, Flüssigkeit dem Konzentrations- oder Druckgefälle entgegen zu mobilisieren. Durch unsere Versuchsresultate wird nun eine plausible Erklärungsmöglichkeit dieser Frage geliefert, laut welcher die Lebewesen sich dieses osmotischen Mechanismus bedienen, indem sie auf Kosten ihrer Wärmebildung die Arbeit der Flüssigkeitsmobilisation verrichten.

Diese Annahme konnte bisher natürlich nicht als Erklärung dienen, da man einerseits diesen osmotischen Mechanismus nicht kannte, ja auf Grund der herrschenden Auffassung das entgegengesetzte glaubte, daß nämlich die Flüssigkeitswanderung von der kälteren Seite nach der wärmeren erfolgt [vgl. z. B. Münch (22)]. Anderseits galt es und gilt es auch heute noch in der Biologie als ein Axiom, daß die Wärme im Organismus keine Energiequelle representiert, da ja der lebende Organismus im großen und ganzen als ein isothermes System angesehen wird, in dem die Wärme infolge Mangel an einem Gefälle keine Arbeit leisten kann. Aus den oben referierten Versuchen ergab es sich aber, daß eine minimale Temperaturdifferenz (zehntel Grade) zwischen den Lösungen außerhalb bzw. innerhalb der Membran bereits genügt, damit der bisher unbekannte osmotische Mechanismus in Aktion trete; daß nun eine derartig kleine Temperaturdifferenz zwischen den Zellen oder zwischen den verschiedenen Tätigkeitsorten einer Zelle vorkommt, kann ruhig als Tatsache angesehen werden, es ist ja bekannt, daß jede Tätigkeit mit Steigerung des Stoffwechsels einhergeht. Es liegt ebenfalls auf der Hand, anzunehmen, daß die Zellen, oder die verschiedenen Tätigkeitsorte einer Zelle, mit mehr oder minder semipermeablen Membranen voneinander getrennt sind; man könnte weiterhin als histologisches Anzeichen der osmotischen Tätigkeit die Vakuolen ansehen, die in den flüs-

sigkeitsmobilisierenden Zellen in der Zeit der Tätigkeit erscheinen. Während also die erwähnte Flüssigkeitsmobilisation in der Biologie bisher unverständlich dastand, dürften unsere Versuchsresultate eine experimentell begründete einfache Erklärungsmöglichkeit liefern.

4. Zuletzt möge noch eine Frage kurz gestreift werden. Abgesehen davon, daß in unserer Formulierung der ganze Erscheinungskomplex einfach und einheitlich beschrieben wird, ist es von weiterer Bedeutung, daß wir die semipermeable Wand und den durch sie bedingten Zwang, welcher auf die nicht permeierende Komponente (auf das „Gelöste") ausgeübt wird, als eine Systembedingung, als einen Teil der maschinellen Struktur auffassen. Es ist nämlich bekannt, daß im Sinne des II. Hauptsatzes der Thermodynamik die ungeordnete Wärmebewegung der Moleküle eines Körpers sich — ohne äußere Einwirkung — zu einer geordneten Bewegung nicht umwandeln kann; anderseits hat Helmholtz (23) ganz ausdrücklich betont, daß diese Umwandlung in biologischen Systemen wohl vorkommen kann. Betrachten wir nun die osmotische Flüssigkeitswanderung, so ist die Auffassung naheliegend, daß es durch die Systembedingungen der semipermeablen Wand bzw. des durch sie auf das Gelöste ausgeübten Zwanges erreicht wird, daß aus bloßer ungeordneter Wärmebewegung der Lösungsmittelmoleküle dasselbe Resultat sich ergibt, als wenn ein größerer Teil der Moleküle geordnete Bewegung aufgenommen hätte, jener Teil nämlich, welcher auf die andere Seite überging. Dieses Resultat als Wirkung der Systembedingungen könnte also mit dem Ergebnis der Tätigkeit von Maxwell's Dämon verglichen werden. Die weitere Ausführung dieses Punktes möchten wir jedoch — ähnlich den übrigen hier nur kurz angedeuteten Fragen — auf die Zukunft verschieben.

Zusammenfassung.

Es wurde Osmose und Quellung einheitlich und einfach beschrieben und an einigen Beispielen der Vorteil dieser neuen Formulierung zu zeigen versucht.

Literatur.

1. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, III., 1 (Braunschweig 1926), 626.
2. Lewis-Randall, Thermodynamik. Deutsch: Redlich (Berlin 1927), 182.
3. Findlay, Der osmotische Druck. Deutsch: G. Szivessy (Dresden 1914), 77.
4. Wo. Ostwald, Z. physik. Chem., Abt. A **159**, 375 (1932).
5. K. Fredenhagen, Z. physik. Chem., Abt. B **40**, 51 (1938).
6. M. v. Stackelberg, Z. Elektrochem. **41**, 615 (1935).
7. K. Wohl, Physik. Z. **36**, 566 (1935).
8. E. Hückel, Z. Elektrochem. **42**, 753 (1936).
9. K. F. Herzfeld, Physik. Z. **38**, 58 (1937).
10. J. Kendall, Trans. Faraday Soc. **33**, 2 (1937).
11. A. Thiel, Z. physik. Chem., Abt. A **178**, 374 (1937).
12. E. Ernst, Nature **141**, 80 (1938).
13. E. Ernst und J. Koczkás, Z. Physik **109**, 625 (1938).
13a. K. H. Meyer, Z. Elektrochem. **43**, 148 (1937).
14. Ph. Kohnstamm, Proc. Akad. Wetensch. Amsterdam **19**, 864 (1911).
15. E. D. Eastman, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1482 (1926).
16. Th. Wereide, Ann. physique **9**, 2, 55 und 77 (1914).
17. J. Chipman, J. Amer. chem. Soc. **48**, 2577 (1926).
18. K. H. Meyer und R. Lühdemann, Helv. chim. acta **18**, 307 (1935).
19. M. Ullmann, Z. physik. Chem., Abt. A **166**, 147 (1933).
20. H. B. Baker, J. Chem. Soc. London **1927**, 949.
21. E. Ernst und J. Fricker, Pflügers Arch. **234**, 360 (1934).
22. Münch, Die Stoffbewegungen in der Pflanze (Jena 1930), 21.
23. Helmholtz, Vorlesungen VI. Theorie der Wärme (1892), 259.

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie des chem. Univ.-Institutes Klausenburg (Cluj), Rumänien.

Parachor, Desorptionsisotherme und Molekularradius.

Von Flŭor Rădulescŭ, Klausenburg.[1]) (Eingegangen am 29. März 1939)

1. Beziehungen zwischen dem Parachor und der Desorptionsisotherme.

Bekanntlich dürfte die Molekularrefraktion

$$R_M = \frac{M}{D} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

dem wahren Volumen Φ der kugelförmig gedachten Moleküle entsprechen. Die Art der Ableitung und vor allem die Anwendung der Formel für kurze Wellenlängen ist theoretisch beanstandet worden, und nicht mit Unrecht. Um so bemerkenswerter ist aber, daß in vielen Fällen der aus Φ errechnete Molekularradius nach der Gleichung

$$\varrho = \sqrt[3]{\frac{R_M}{4\pi N}} \qquad (1)$$

[1]) Deutsch bearbeitet von W. Mischke (Leipzig).

für Hα- und Hβ-Licht ziemlich gute Werte für ϱ zu berechnen erlaubt. So erhalten wir für CCl_4 $25{,}5 \cdot 10^{-9}$; für C_6H_6 $25{,}4 \cdot 10^{-9}$; für Benzylchlorid $28{,}4 \cdot 10^{-9}$, also nicht nur der Größenordnung nach, sondern überhaupt ziemlich gut übereinstimmend mit den übrigen Messungen.

Um so interessanter war, festzustellen, inwieweit eine andere additive Molekularkonstante, Sugden's Parachor[2]), der sich ebenfalls aus Atominkrementen additiv berechnen läßt, sich zur Bestimmung der Molekulardimensionen eignet.

Vom Standpunkte der vorangehenden Arbeit aus ist diese Frage um so interessanter, als in der Parachorformel (2) und in der Kelvin-Helmholtz-Beziehung die Größen σ, D und P bzw. d) auftreten.

$$[P] = \frac{\sigma^{1/4} M}{D - d} \tag{2}$$

$$\varrho = \frac{2\sigma M}{DRT} \cdot \frac{1}{n/\ln P - \ln P_r}. \tag{3}$$

Die Beziehungen des Parachors zu den Molekulardimensionen sind von mehreren Forschern diskutiert worden[3–14]). Die Ergebnisse lassen sich wie folgt knapp zusammenfassen.

Ein einziger Blick auf die Formel (2) zeigt, daß von einer einfachen Beziehung zwischen $[P]$ und Φ oder ϱ keine Rede sein kann, denn

$$\frac{M}{D-d} > \frac{M}{D}. \tag{4}$$

Bei sehr niedrigen Dampfdrucken geht (2) in (5) über

$$[P] = \sigma^{1/4} \frac{M}{D} = \sigma^{1/4} V_M. \tag{5}$$

Erst in der Nähe des absoluten Nullpunktes haben wir annähernd

$$[P] = \sigma^{1/4} \Phi \quad (\lim T = 0) \tag{6}$$

aber in diesem Gebiet sind beinahe alle Flüssigkeiten längst in den festen Zustand übergegangen und von einem der Gleichung (2) entsprechenden physikalischen Sinn ist dort keine Rede mehr.

Die Beziehungen zwischen dem Parachor und den Molekulardimensionen sind ganz anderer Natur, und in ihnen treten neue Größen auf. Im folgenden seien 2 solcher neuen Beziehungen angegeben, die nicht ohne Interesse sind.

Durch Eliminierung von σ aus (2) und (3) bekommen wir folgende allgemeine Beziehung zwischen dem Parachor und dem Molekularradius in kapillaradsorbierten Flüssigkeiten

$$r = n\varrho = \frac{2[P]^4 [D-d]^4}{RTM^3 \cdot D} \cdot \frac{1}{\ln \frac{P}{P_r}}, \tag{7}$$

die, in guter Annäherung, unter Vernachlässigung der fast immer verhältnismäßig sehr kleinen Werte von d in die einfachere Formel (8) übergeht.

$$r = n\varrho = \left[\frac{D-d}{M}\right]^3 \times \frac{2[P]^4}{RT \ln \frac{P}{P_r}}. \tag{8}$$

Die praktische Bedeutung der Formel (7) und (8) werden wir sofort erkennen.

Aus (5) und (2) bekommt man eine andere annähernde Beziehung

$$r = n\varrho = \frac{2[P]\sigma^{3/4}}{RT \ln \frac{P}{P_r}}, \tag{9}$$

die vorläufig kein besonderes Interesse beansprucht.

2. Die Verwendung der Beziehung (8) zur Berechnung des Molekularradius.

Die Bedeutung der Beziehungen (7) und (8) ergibt sich unmittelbar aus der Möglichkeit, die r-Werte und, im Unstetigkeitsgebiet, die ϱ-Werte unabhängig von der Bestimmung von σ zu berechnen, indem man die Parachorwerte aus den Inkrementen berechnet und in den Formeln einsetzt. Die Tabelle I ergibt die vergleichenden Ergebnisse einer solchen Rechnung für Benzylchlorid.

3. Die Bedeutung des Parachors als Kontrollmessung für die Zuverlässigkeit der experimentellen Bestimmungen der Oberflächenspannung.

Bei Betrachtung der Formel (3) sieht man sofort, daß jeder Fehler bei der Bestimmung von σ und D die Resultate noch mehr beeinflußt als die bei der Bestimmung von P und P_r[15]). Nun sind die Werte von σ, deren Einfluß am bedeuten-

[2]) S. Sugden, J. chem. Soc. **125**, 1177 (1924).
[3]) W. Herz, Z. anorg. allg. Chem. **159**, 316 (1927).
[4]) J. Dobney und A. Johnson, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 294 (1932).
[5]) S. Sugden, J. chem. Soc. **1929**, 1055.
[6]) S. Sugden, Nature **125**, 778 (1930).
[7]) Allan Ferguson, Nature **125**, 778 (1930).
[8]) A. Eucken, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1933**, 129.
[9]) W. Biltz und O. Hülsmann, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1**, 147 (1936).
[10]) T. S. Wheeler, Indian chem. Soc. J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **8**, 521 (1934).
[11]) T. S. Wheeler, Proc. Indian Acad. Sci. 1 Sct A, **1934**, 105.
[12]) W. Madelung, Z. Elektrochem. **37**, 197 (1931).
[13]) R. Fergus Hunter und Rudolf Samuel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, [(4) 16], 114 (1935).
[14]) V. Desreux, Bull. Soc. chim. Belgique **44**, 249 (1935).

[15]) Siehe die voranstehende Arbeit zu Beginn des Heftes.

sten ist, bei weitem nicht so zuverlässig wie die Dampfdruckwerte. Die Ursache dafür ist, daß sie durch gewisse Verunreinigungen stark beeinflußt werden; es kommt noch als erschwerender Umstand hinzu, daß für die reinsten Substanzen von ein und demselben Autor bei gewissenhafter Arbeitsweise je nach der angewandten Methode für σ häufig verschiedene Werte gefunden werden. Deshalb sind viele der in den Konstanten-Tabellen angegebenen Werte bis auf einige Prozent ungenau. Infolgedessen ist es für jede einzelne Substanz nötig, daß man den σ-Wert selbst bestimmt. Auch dann ist im einzelnen Fall die Sicherheit nicht übermäßig groß.

Tabelle I. Neue Parachor-Messungen an einigen Stoffen, deren Desorptions-Isothermen von Rădulescŭ und Rădulescŭ studiert worden sind[16]).

Substanz	t^0	σ	D	p	d	(P)gef.	(P)th.	(P)a.A.
Methylalkohol	10°	23,44	0,8007	55,03	0,000099	87,4	87,4	88,8 *)
								88,7 **)
Äthylalkohol	30°	21,19	0,7809	78,41	0,000190	126,5	126,4	127,5 **)
								127,3 *)
								126,8 †)
Benzol	25°	28,53	0,8738	94,38	0,000390	206,5	207,1	206,3 ††)
								206,1 ††)
								206,0 †)
p-Xylol	20°	28,19	0,8611	16,35	0,000094	283,9	285,1	283,8 ††)
	30°	27,15	0,8531	23,52	0,000131	283,9		283,8 ††)
CCl_4	5°	29,45	1,6138	44,03	0,000390	222,1	222,0	219,0 ††)
	10°	28,74	1,6044	56,76	0,000494	222,1		220,0 ††)
	15°	27,93	1,5951	72,66	0,000622	221,8		218,5 ††)
								219,8 ††)
Äthylbromid	10°	25,26	1,4755	257,4	0,001588	165,7	163,1	167,6 ††)
Propylbromid	30°	24,28	1,3379	170,6	0,001109	204,2	202,1	—
Azeton	0°	26,09	0,8155	69,06	0,000235	160,9	160,2	161,7 ††)
								162,0 ††)
	5°	25,38	0,8100	89,41	0,000299	160,9		160,9 ††)
								161,5 †)
Methyläthylketon	25°	23,81	0,7991	90,69	0,000351	199,3	199,2	198,2 ††)
								198,8 †)
Essigsäureäthylester	30°	22,55	0,8891	118,7	0,000552	216,0	216,0	217,1 ††)
								217,8 ††)
								215,6 ††)
								216,9 †)

[16]) t^0 = Temperatur; σ = Kapillaritätskonstante; D = Dichte der Flüssigkeit; p = Dampfdruck; d = Dichte des Dampfes, aus p berechnet; (P)gef. = Parachor aus den obigen Werten bestimmt; (P)th. = berechnet aus den Inkrementen; (P)a.A. = von anderen Autoren, aus den Literaturangaben. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung eine vorzügliche und infolgedessen die Zuverlässigkeit der Konstantenbestimmungen gesichert.

*) Bhatnagar und Singh, J. Chim. Phys. **25**, 21 (1928).

**) Sugden, The Parachor and Valency, (London 1929), Verlag George Koutledge and sons. Ltd.

†) Mumford und Phillips, J. chem. Soc. **1929**, 2115.

††) Sugden, J. chem. Soc. **125**, 1177 (1924).

Tabelle II. Dichtebestimmungen reinster Flüssigkeiten und Dämpfe bei einigen Temperaturen. Vergleich mit den besten Werten aus der Literatur.

Substanz	t^0	Eigene Messungen		Young's Mess.	
		D	d	D	d
Methylalkohol	0°	0,8100	0,000056	0,8100	0,0000562
	10°	0,8007	0,000099	0,8008	0,0000996
	20°	0,7913	0,000168	0,7915	0,0001695
Äthylalkohol	0°	0,8062	0,000034	0,80625	0,000033
	10°	0,7979	0,000062	0,7979	0,000062
	20°	0,7894	0,000110	0,7894	0,000111
Essigsäureäthylester	0°	0,9244	0,000124	0,92436	0,000
	20°	0,9009	0,000350	0,9005	0,0003

Tabelle III. Vergleichende Bestimmung des Molekulardurchmessers ϱ von Benzylchlorid aus den Desorptionsisothermen unter Anwendung der Tabellenwerte für σ und D. (III. und IV. Kolonne), der eigenen Messungen (V. und VI. Kolonne) und unter Anwendung des theoretischen Parachorwertes nach Formel (4) (VII. und VIII. Kolonne).

P_r mm	n	aus $\sigma(R.T.)$		aus $\sigma(R)$		aus (P)	
		$r \cdot 10^{-9}$ cm	$\varrho = \frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm	$r \cdot 10^{-9}$ cm	$\varrho = \frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm	$r \cdot 10^{-9}$ cm	$\varrho = \frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm
0,093	10	187	18,7	184,6	18,5	182,4	18,2
0,088		182	18,2	179,4	17,9	177,4	17,7
0,074	9	166	18,4	165,1	18,3	163,2	18,1
0,075		168	18,6	166,1	18,5	164,2	18,2
0,075		168	18,6	166,1	18,5	164,2	18,2
0,053	8	145	18,1	143,0	17,9	141,4	17,7
0,052		143	18,0	142,0	17,7	140,3	17,5
0,054		146	18,2	144,1	18,0	142,5	17,8
0,035	7	124	17,7	122,7	17,5	121,6	17,4
0,035		124	17,7	122,7	17,5	121,6	17,4
0,036		125	17,8	123,9	17,7	122,4	17,5
0,023	6	108,5	18,1	107,2	17,9	106,0	17,7
0,021		104,0	17,3	104,4	17,4	103,2	17,2
0,012	5	91,5	18,3	89,7	17,9	88,7	17,8

Tabelle IV. CCl_4-Desorptionswerte an Silikagel nach Burrage's Bestimmungen.

P_r mm	n	aus σ		aus $[P](9)$		aus $[P](8)$	
		$r \cdot 10^{-9}$ cm	$\varrho = \frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm	$r \cdot 10^{-9}$ cm	$\varrho = \frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm	$r \cdot 10^{-9}$ cm	$\varrho = \frac{r}{n} \cdot 10^{-9}$ cm
7,96	6	156,2	26,0	157,1	26,2	157,1	26,2
7,44	6	152,2	25,3	153,3	25,6	153,2	25,5
6,28	6	143,4	23,8	144,4	24,1	144,3	24,1
5,10	6	133,8	22,3	134,8	22,5	134,7	22,5
4,60	5	129,6	25,9	130,5	26,1	130,4	26,1
3,70	5	121,1	24,3	122,2	24,6	122,1	24,5

Wie man leicht ersehen kann, führt die Näherungsformel (9) selbst für die schweren Dämpfe des CCl_4 fast zu denselben Werten wie die Formel (8).

Zum Glück sind wir heute imstande, die Richtigkeit der σ-Werte zu prüfen: das Einsetzen der D- und σ-Werte in die Parachorformel (2) und der Vergleich mit dem entsprechenden theoretischen Wert.

Der Wert eines solchen Verfahrens beruht darauf, daß einerseits die Genauigkeit der Berechnung von Parachoren für sehr viele Stoffe mindestens 1 Proz. beträgt, und anderseits, weil die der Berechnung der Atominkremente zugrunde liegenden sehr zahlreichen σ- und D-Bestimmungen die modernsten und zuverlässigsten in der Literatur sind. Deshalb kann man diesen Mittelwerten ein großes Gewicht beimessen.

Wie genau der sorgfältig gemessene Parachor für die reinsten Flüssigkeiten mit dem theoretischen Wert (aus den Inkrementen) übereinstimmt, mögen die eigenen Bestimmungen an hochgereinigten Substanzen, wo σ nach der Differential-Methode von Michaelis kathetometrisch bestimmt worden ist, zeigen.

Die Tabelle I enthält nur eine kleine Auswahl aus zahlreichen Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen. Daß ein Fehlerausgleich die überraschend gute Übereinstimmung nicht zufällig verursachen konnte, wird durch den Vergleich der D-Werte mit denen von Young, die überhaupt als die besten der Literatur gelten, erwiesen.

Die Tabelle II enthält ebenfalls nur Stichproben aus den zahlreichen Messungen, die an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient.

II. Über die Adsorption von Säuren durch Kohle aus Gemischen von Wasser und organischen Flüssigkeiten.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

1. In einer vorangehenden Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß die Adsorption von starken Säuren durch Kohle verschiedener Art über ein sehr umfangreiches mittleres Konzentrationsgebiet der einfachen linearen Gleichung gehorcht:

$$f_x = a \cdot f_{c-x} + b.$$

Hierin ist f_x der Aktivitätskoeffizient (A.K.) der adsorbierten Lösung von der virtuellen Konzentration x (entsprechend dem gemessenen Konzentrationsunterschied vor und nach der Adsorption, oder entsprechend den gemeinhin als „adsorbierte Menge x" bezeichneten Molen des adsorbierten Stoffes, dividiert durch ein Liter), f_{c-x} ist der A.K. der Gleichgewichtslösung von der Konzentration $c-x$, und a und b sind zwei Konstanten. In der Regel wurde der Gesamtaktivitätskoeffizient $f^{\pm}$ für die betreffenden Konzentrationen berechnet und in obiger Gleichung eingesetzt. Die Linearität bleibt erhalten, wenn man statt dessen die Einzelaktivitätskoeffizienten z. B. f^{+} einführt. Beim Vergleich ein- und zweibasischer Säuren ergibt die Einführung von f^{+} statt $f^{\pm}$ eine erhebliche Vereinfachung insofern, als die A.K.-Geraden z. B. von HCl und H_2SO_4 zur Deckung gebracht werden, beiderlei Versuchsreihen also mit denselben Konstantenwerten von a und b rechnerisch dargestellt werden können.

Wie gezeigt wurde, gilt diese Linearität streng nur für starke Säuren. Bei schwachen Säuren (z. B. Essigsäure) finden wir systematisch gekrümmte A.K.-Kurven, die nur bei extremen Versuchsbedingungen (beispielsweise bei wenig Kohle gegenüber einem großen Volum Lösung) sich der linearen Form und damit dem Geltungsbereich obiger Gleichung nähern.

In der physikalischen Elektrolyttheorie und in der Definition des A.K. spielt nun die Dielektrizitätskonstante eine große Rolle.

Die ausführlichere Definition des A.K. lautet

$$-\log f^{\pm} = \frac{0{,}434\, e^2}{2\,D\,k\,T}\sqrt{\frac{1}{DT}} \cdot \cdot z_+ \cdot z_- \sqrt{\Sigma m_+, m_-, z_+^2, z_-^2}, \qquad (2)$$

worin e die Elementarladung, D die Dielektrizitätskonstante, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, z_+ und z_- die Wertigkeiten, m_+ und m_- die entsprechenden Molaritäten, und der Inhalt von Σ gleich der Ionenstärke ist.

Man sieht, wie der Wert von D zweimal in der Gleichung auftritt. Nur bei Wasser (DK = 81,4) und 18° geht voranstehende allgemeine Formel über in die bekannte einfache

$$-\log f^{\pm} = 0{,}505\, z_+ \cdot z_- \sqrt{\Sigma}. \qquad (3)$$

Zahlenmäßig äußert sich der Einfluß einer Variation der DK im Werte des Zahlenfaktors auf der rechten Seite voranstehender Gleichung. Wie schon früher erörtert[2]), besteht die Möglichkeit, diesen Einfluß auf den Zahlenfaktor φ_D (= 0,505 bei Wasser und 18°) bei Änderung von D rechnerisch zu erfassen durch die einfache Beziehung

$$\varphi_D = \frac{0{,}505\, D_w^{3/2}}{D_x^{3/2}}, \qquad (4)$$

worin D_w die DK des Wassers, D_x die DK des neuen Lösungsmittels darstellt. Tabelle I gibt

Tabelle I. Beziehung zwischen D und φ_D.

D	φ_D
100	0,371
90	0,434
81,4	0,505
70	0,633
60	0,799
50	1,05
40	1,47
30	2,26
20	4,15
10	11,7
5	33,2
2	131
1	371

diese Beziehung ausgewertet für DK-Werte von 100 bis 1. Man erkennt die außerordentlich starke Zunahme von φ_D mit abnehmender DK. Eine Zunahme des Wertes von φ_D bedeutet aber eine Zunahme der rechten Seite von Gleichung (2) oder (3), das heißt also eine Abnahme des Wertes des A.K. mit abnehmender DK. Wie steil diese Abnahme ist, wird durch Tabelle II belegt, in der als Beispiel die Variation von f für die 0,01 molare Lösung eines 1—1 wertigen Elektrolyten bei variierender DK berechnet wurde.

[1]) Kolloid-Z. **87**, 199 (1939).

[2]) Wo. Ostwald, H. Kokkoros und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **81**, 48 (1937).

Tabelle II. f für 0,01 m eines 1—1wertigen Elektrolyten bei variierendem D.

D	φ_D	f
81,4	0,505	0,880
50	1,05	0,767
20	4,15	0,350
10	11,7	0,052
2	131	$0,0_{13}4$

Während der A.K. z. B. einer 0,01 m Pikrinsäurelösung in Wasser 0,880 beträgt (die Aktivität selbst also 88 Proz. der angegebenen Molarität), würde der A.K. einer gleichkonzentrierten Pikrinsäurelösung in Benzol mit einer DK von 2 nur $4 \cdot 10^{-14}$ betragen.

Experimentell kann der Wert von φ_D und damit auch der Wert des A.K. geändert werden durch Variation der Temperatur oder der Zusammensetzung des Lösungsmittels, z. B. durch Mischung von Wasser mit organischen Flüssigkeiten von kleinerer DK. Wie loc. cit. gezeigt, nehmen die Werte des A.K. ab mit steigender Temperatur. Doch ist diese Abnahme zahlenmäßig bei weitem nicht so stark wie die Abnahme infolge von Zusätzen organischer Flüssigkeiten,

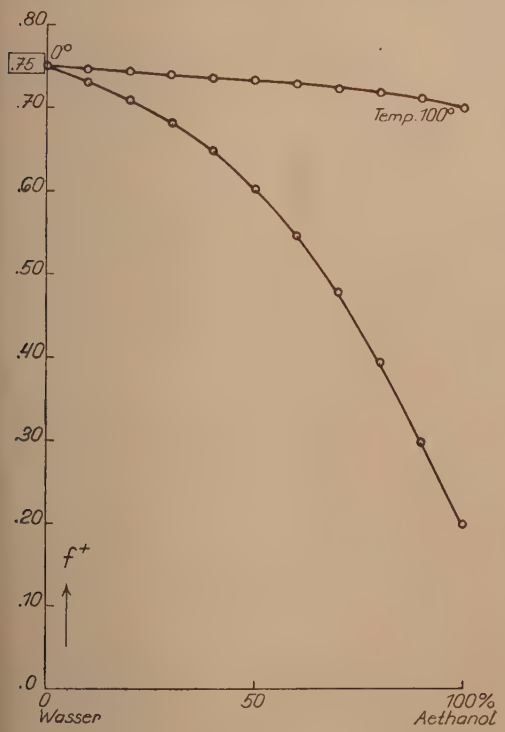


Fig. 1

wie beistehende, schon früher publizierte Fig. 1 in äthanolhaltigen Lösungsmitteln demonstriert.

2. Bekanntlich variiert auch das Ausmaß der Adsorption stark mit der Beschaffenheit des Lösungsmittels, aus dem adsorbiert wird. Besonders häufig anzutreffen ist die Erscheinung, daß aus Wasser besonders stark adsorbiert wird, viel schwächer aus organischen Lösungsmitteln. Ein bekannter Demonstrationsversuch[3]) zeigt, wie Farbstoffe, die aus wässeriger Lösung durch Kohle fast quantitativ adsorbiert wurden, beim Übergießen der Kohle mit Alkohol den Farbstoff zu einem sehr großen Teile wieder abgeben. Durch Verwendung von Gemischen verschiedener Zusammensetzung kann man also alle möglichen Abstufungen im Ausmaß der Adsorption erreichen. Von zahlreichen, diese allgemeine Schlußfolgerung belegenden Arbeiten seien die von N. Schilow und L. Lepin[4]), M. Dubinin[5]) und E. Angelescu und V. N. Comanescu[6]) genannt. Diese Arbeiten untersuchen insbesondere auch die Adsorption von Säuren durch Kohle in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und ihren Gemischen. Andere Arbeiten beziehen sich auf andere Adsorbentien und Adsorbenda, und die erwähnte Regel findet sich auch bei anderen Adsorptionssystemen vielfach bestätigt, obschon gelegentlich auch Ausnahmen erwähnt werden[7]).

3. Die elementare physikalische Bedeutung des A.K. besteht bekanntlich darin, daß er ein Maß für die Stärke der interionalen Anziehung in dem in der Lösung befindlichen statistisch-kinetischen Ionengitter ist. Je größer der Zahlenwert des A.K. ist — je mehr dieser Wert sich 1,00 nähert — umso kleiner ist die Intensität dieser gegenseitigen Anziehung. Durch eine Verminderung des Wertes der DK wird nicht nur formelgemäß, sondern auch im Sinne der elementaren Theorie der Elektrostatik die Intensität der interionalen Anziehung vergrößert. Die eben angeführte Regel, daß die Adsorption durch Verringerung der DK des Mediums meist herabgesetzt wird, würde also in diesem Sinne be-

[3]) Siehe Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie (Dresden 1935); 8. Aufl., S. 109; Versuch 138.

[4]) N. Schilow und L. Lepin, Z. physik. Chem. **94**, 25 (1919).

[5]) M. Dubinin, ibid. **128**, 266 (1927).

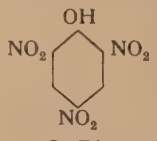
[6]) E. Angelescu und V. N. Comanescu, Kolloid-Z. **44**, 288 (1928); **49**, 114 (1929).

[7]) So finden z. B. Schilow und Lepin (loc. cit.) Vermehrung der Adsorption durch Kohle in wässerigem Alkohol bei KI, KOH, $CuCl_2$ und $FeCl_2$, Fälle, die nochmals untersucht werden sollten im Hinblick besonders auf die Möglichkeit einer gleichzeitigen Adsorptionszersetzung.

deuten, daß eine starke interionale Anziehung der Ionen ihrer Konzentrationserhöhung innerhalb der Adsorptionsschicht entgegenwirkt. Oder aber im Sinne der Entmischungstheorie der Adsorption des Verf. ausgedrückt: eine „Festigung" des statistischen Ionengitters widersetzt sich der Entmischung der ursprünglichen Lösung in eine konzentrierte und in eine verdünnte Schicht[8]).

Man kann also zunächst in qualitativer Weise die erörterte Regel, soweit sie sich auf die Adsorption starker Elektrolyte bezieht, mit Hilfe der gleichen Vorstellungen deuten, die auch der physikalischen Aktivitätstheorie selbst zugrunde liegen: Die Adsorption starker Elektrolyte aus Lösungsmitteln mit kleinerer DK ist darum geringer als aus wässeriger Lösung, weil die interionale Anziehung in der Lösung der Adsorptionsentmischung entgegenwirkt, und weil die interionale Anziehung größer ist in Lösungsmitteln mit kleinerer DK als in Wasser mit der DK 81,4.

Freilich sei nochmals betont, daß solche Betrachtungen nur für solche Lösungsmittel gelten, in denen Stoffe auch wirklich als starke Elektrolyte, d. h. dissoziiert aufgelöst sind. Diese Dissoziation variiert bekanntlich nicht nur mit dem Werte der DK, sondern ein und derselbe Stoff kann einmal als typischer starker Elektrolyt, das andere Mal als kolloider Nichtelektrolyt in Lösung gehen, wie Walden's Normalelektrolyte zeigen[9]). Aber auch Stoffe wie Pikrinsäure können in analoger verschiedenartiger Weise aufgelöst werden. Bei der Auflösung in Benzol etwa geht Pikrinsäure



jedenfalls mit dem C_6-Ring als undissoziiertes Molekül in Lösung, umgekehrt wie bei der Auflösung in Wasser, bei der die OH-Gruppe den Lösungsprozeß vermittelt und Aufspaltung in Ionen stattfindet. Nur solche Lösungsmittel, in denen eine elektrolytische Auflösung erfolgt, kommen für die Diskussion der Adsorptionserscheinungen in vorliegender Arbeit in Betracht.

4. Im folgenden soll zunächst untersucht werden, ob die in der vorangehenden Arbeit für Wasser als Adsorptionsmedium gültig befundene lineare A.K.-Gleichung ebenfalls gilt für die Adsorption starker Säuren aus organischen Lösungsmitteln bzw. aus Gemischen solcher mit Wasser.

[8]) Siehe Kolloid-Z. **87**, 199 (1939).
[9]) Vgl. Wo. Ostwald und H. Roederer, Kolloid-Z. **82**, 174 (1938).

Das für eine solche Prüfung geeignetste Material hat der Verf. in den zitierten Arbeiten von Schilow-Lepin, Dubinin und Angelescu gefunden. Die russischen Autoren benutzten aktivierte und entaschte Holzkohle, die rumänischen Autoren Tierkohle Merck. Leider finden sich keine näheren Angaben über den Wassergehalt der verwendeten Kohle bei ersteren Autoren, ein wesentlicher Faktor für die folgenden Rechnungen, bei denen nicht relative, sondern nur absolute Konzentrationsangaben verwendet werden können. Es wird nur gesagt, daß die Abwägung der jeweils ca. 2 g Kohle in Anbetracht ihrer Hygroskopie „schnell" erfolgte, so daß auf vorherige Trocknung geschlossen werden kann. Auf der anderen Seite haben Angelescu-Comanescu nicht nur den Wassergehalt ihrer Kohle sorgfältig bestimmt, sondern die abgewogenen Proben vor ihrer Verwendung noch einzeln im Trockenschrank auf Gewichtskonstanz getrocknet. In bezug auf die untersuchten Konzentrationen sowohl der Säuren als auch der zugesetzten organischen Lösungsmittel ergänzen sich die Arbeiten von Dubinin und Angelescu-Comanescu sehr glücklich. Der erstere hat sehr große Verdünnungen untersucht, und zwar sowohl bezüglich der Säuren als auch der organischen Zusätze. Umgekehrt haben die letzteren Autoren die Adsorption in 25- bis 100-proz. Gemischen gemessen. Für die Prüfung der linearen A.K.-Gleichung bei der Adsorption aus rein wässeriger Lösung erscheint nach den Resultaten der vorangehenden Arbeit das Gebiet sehr großer Verdünnungen von Elektrolyten von vornherein nicht sehr günstig, da hier, wie loc. cit. gezeigt wurde (vgl. Fig. 15, loc. cit.), die lineare Gleichung zuweilen versagt. Erfreulicherweise wird sich im folgenden zeigen, daß gerade durch den Zusatz organischer Lösungsmittel und durch die hierdurch bedingte allgemeine Verschiebung der Zahlenwerte des A.K. in das Gebiet kleinerer Zahlen auch das Gültigkeitsgebiet der linearen A.K.-Gleichung wesentlich erweitert wird. Auf der andern Seite kann auch in 100proz. organischen Lösungsmitteln nur dann eine strenge Gültigkeit der A.K.-Gleichung erwartet werden, wenn die DK nicht allzu klein ist, und wenn die allgemeine Voraussetzung, daß es sich auch in organischen Lösungsmitteln noch um starke Elektrolyte handelt, erfüllt ist.

Aus den anderen Arbeiten der Schilow'schen Schule kommen leider nur wenige Zahlenreihen für uns in Frage, weil sich die Messungen zum Teil nur auf eine Konzentration des Adsorben-

dums beziehen[10]), oder aber bei so hohen Säurekonzentrationen (bzw. so geringen Kohlemengen) angestellt wurden, daß nur die annähernd horizontalen Endäste der üblichen Adsorptionsisothermen gemessen wurden, die charakteristischen krummen bzw. ansteigenden Äste aber übergangen werden.

Auf briefliche Anfrage stellte Prof. Angelescu dem Verf. liebenswürdigerweise noch einige weitere Messungsreihen speziell über die Adsorption von Pikrinsäure zur Verfügung, wofür ihm auch hier herzlichst gedankt sei.

Zur Berechnung des A.K. war es nötig, die Konzentrationsangaben von Dubinin und Angelescu-Comanescu auf Molaritäten umzurechnen, wie aus den folgenden Tabellen zum Teil noch ersichtlich ist. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn in Zukunft alle Fachgenossen ihre Daten bei Adsorptionsversuchen grundsätzlich schon selbst in Molaritäten (nicht Gewichtsprozenten, Normalitäten, Äquivalentkonzentrationen usw.) angeben würden, nicht nur zur Ersparnis der zuweilen ziemlich mühsamen Umrechnung, sondern mehr noch zur Vermeidung von Irrtümern.

Die zur Berechnung erforderlichen φ_D-Werte für Wasser-Azeton-Gemische wurden aus den Messungen interpoliert, die W. Moll in unserem Laboratorium ausgeführt hat[11]). Für das Gemisch Wasser-Methanol hat K. Hoffmann in unserem Laboratorium neue Messungen und Berechnungen angestellt, die in Tabelle III wiedergegeben werden.

Tabelle III.
D und φ_D in H_2O—CH_3OH-Gemischen.

ccm CH_3OH in 100 ccm Lösung	D_{20^0}	φ_D	f^+
0	80,5	0,505	0,750
10	77,3	0,535	0,737
20	73,9	0,573	0,721
30	70,3	0,616	0,704
40	66,3	0,673	0,682
50	61,9	0,749	0,653
60	57,2	0,836	0,620
70	52,1	0,986	0,576
80	46,6	1,14	0,522
90	40,4	1,42	0,437
100	33,0	1,91	0,337

(Messungen und Berechnungen von K. Hoffmann.)

5. Die beistehenden Fig. 2, 3, 4 und 5 geben zunächst in der üblichen Darstellungsweise einige typische Beispiele für den Einfluß von Zusätzen organischer Lösungsmittel auf die Lage der Adsorptionsisothermen. Die ersten beiden Figuren (nach Zahlen von Dubinin) zeigen den Einfluß kleiner organischer Zusätze; die anderen beiden Figuren (nach Zahlen von Angelescu-Comanescu) die Adsorption in konzentrierten Lösungsmittelgemischen. Man sieht, wie überall die H_2O-Kurve bzw. die Kurve des verdünntesten Gemisches am steilsten ansteigt und am höchsten verläuft. Die Unregelmäßigkeit, daß in Fig. 4 die 75 Proz.-Kurve unterhalb der 100 Proz.-Kurve verläuft, rührt wohl daher, daß hier die vier Kurven nicht zu gleicher Zeit gemessen wurden, sondern die 100 Proz.-Kurve allein und früher. Bei der enorm starken Adsorption der Pikrinsäure aus rein wässeriger Lösung fallen die für H_2O gemessenen Zahlen in Fig. 4 völlig auf den aufsteigenden Ast, also praktisch in das Gebiet der totalen Adsorption, so daß sie für die folgenden Rechnungen nicht in Betracht kommen.

6. In den Tabellen IV—VIII und den Fig. 6—10 sind die Ergebnisse enthalten, die sich bei Berechnung der f_{c-x}- und f_x-Werte ergeben. Fig. 6 und 7 zeigen die Ergebnisse von Dubinin bei kleinen Zusätzen organischer Lösungsmittel, Fig. 8 und 9 diejenigen von Angelescu-Comanescu mit konzentrierten Gemischen. Man beachte den entsprechend verschiedenen Maßstab der Figuren. Fig. 10 bringt eine Versuchsreihe von Schilow-Lepin, bei der zum Vergleich auch die schon in der vorhergehenden Arbeit publizierte H_2O-Kurve mit eingezeichnet wurde.

Das vorgeführte Figurenmaterial genügt wohl, um als erstes Resultat dieser Rechnungen zu zeigen, daß die lineare A.K.-Adsorptionsgleichung auch für die Adsorption aus wässerig-organischen Lösungsmittelgemischen (von nicht zu niedriger DK) gilt. Wir finden in allen Figuren ausgezeichnete A.K.-Geraden, ungeachtet gelegentlicher Streuung der Punkte auf Grund experimenteller Ungenauigkeiten.

Eine noch schärfere Prüfung dieser linearen Beziehung ergibt sich bei Betrachtung der Tabellen, in denen sich in letzter Spalte die Konstantenwerte der betreffenden linearen Gleichung ausgerechnet finden. Es sei bemerkt, daß diese Werte ausschließlich zu dem Zweck, einen etwa vorhandenen Gang besser aufdecken zu können, mit einer überflüssigen bzw. experimentell unbegründeten dritten Dezimale angegeben sind. Man findet bei einer solchen minutiösen Prüfung in der Tat zuweilen (z. B. in Tabelle VII, unten)

[10]) Vgl. N. Schilow und S. Pewsner, Z. physik. Chem. **118**, 361 (1925).
[11]) Vgl. bereits Kolloid-Z. **81**, 53 (1937).

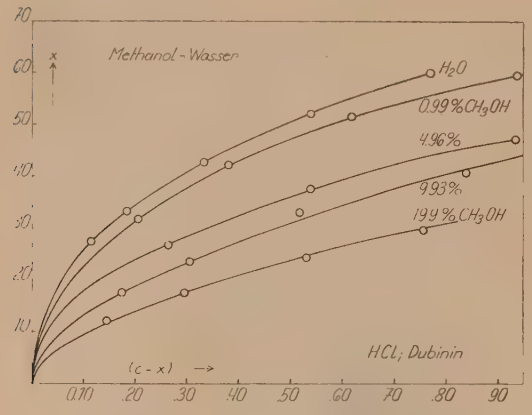


Fig. 2

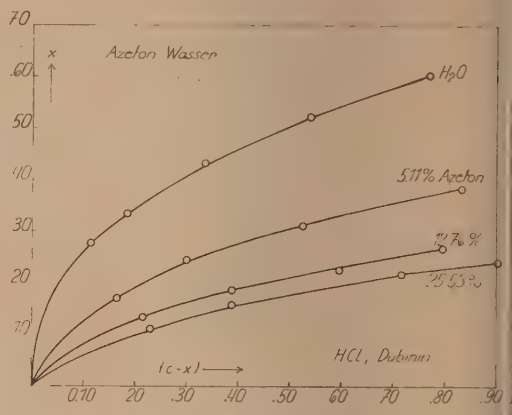


Fig. 3

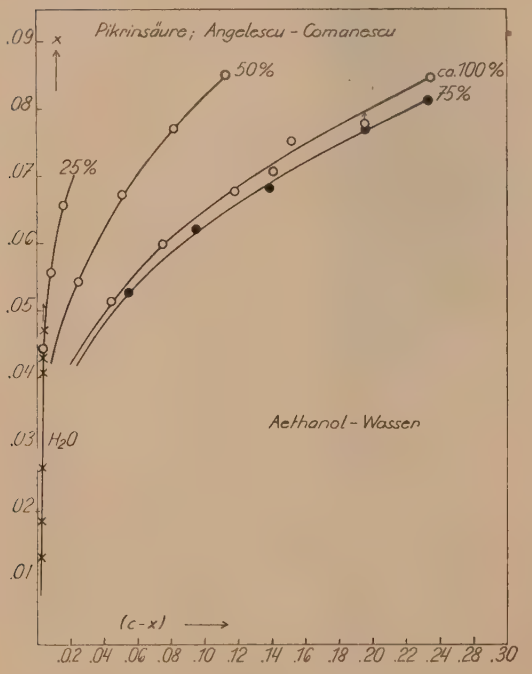


Fig. 4

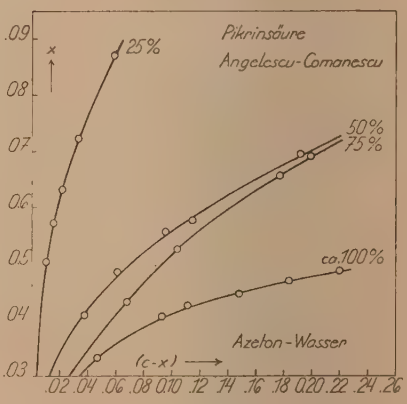


Fig. 5

die Andeutung eines schwachen Ganges, nämlich eines Minimums bei mittleren Elektrolytkonzentrationen. Derartige Abweichungen von einer absoluten Konstanz bewegen sich aber z. B. in Tabelle IV etwa im Verhältnis von 2 bis 4 Einheiten zu Zahlen von etwa 400 bis 480, betragen also im Maximum weniger als 1 Proz. Die experimentelle Fehlergrenze ist natürlich höher, und da der eben erwähnte Gang keineswegs bei allen Versuchen auftritt, kann man die Gültigkeit der linearen Beziehung auch in diesen Fällen als auffallend gut bezeichnen.

Zu beachten ist ferner, wie erstaunlich groß das Gebiet der Konzentrationen bzw. der Zahlenwerte des A.K. ist, in dem die lineare Gleichung gilt. Sie gilt zunächst (bei den hier untersuchten Säuren und Lösungsmitteln) auch im Gebiet großer Verdünnungen der Säuren, was nach den Resultaten der vorangehenden Mitteilung in rein wässeriger Lösung keineswegs immer zutrifft. In den Fig. 6 und 7 liegen die Geraden in einem A.K.-Gebiet, das nach unten von den Werten 0,85 für f_{c-x} und 0,90 für f_x begrenzt wird. Wie Tabelle IV und V zeigen, erreichen hier die $(c—x)$-Werte niemals die molare Konzentration 0,01 m und die x-Werte maximal 0,006 m. Auf der anderen Seite liegen im Gebiete der großen Zusätze organischer Lösungsmittel (Fig. 8 und 9) die A.K.-Geraden praktisch über das ganze Gebiet von 0 bis 1 verstreut, und gehen, wie die Tabelle VI, VII und VIII

Tabelle IV. Adsorption von HCl aus Methanol—H_2O-Gemischen durch aktivierte Holzkohle; M. Dubinin.

H_2O

c mol.	$c-x$	x	f_{c-x}	f_x	$a_1=k_1$	$a_2=k_2$
0,0039	0,001145	0,00275	0,961	0,941	**0,482**	**0,403**
0,0052	0,00187	0,0033	0,951	0,935	**0,481**	**0,401**
0,0076	0,00336	0,0043	0,935	0,928	**0,481**	**0,400**
0,0106	0,00541	0,0052	0,918	0,920	**0,481**	**0,399**
0,0137	0,00769	0,0060	0,901	0,914	**0,484**	**0,400**

I) $f_x = 0{,}459 \cdot f_{c-x} + 0{,}500$; II) $f_x = 0{,}400 \cdot f_{c-x} + 0{,}554$

0,248 m CH_3OH = 0,991 Vol.-Proz.; $\varphi_D = 0{,}5075$

0,0052	0,00203	0,00318	0,949	0,936	**0,402**
0,0080	0,00380	0,00422	0,931	0,927	**0,400**
0,0111	0,00617	0,00515	0,912	0,920	**0,400**
0,0151	0,00940	0,00596	0,893	0,914	**0,402**

$f_x = 0{,}401 \cdot f_{c-x} + 0{,}555$

1,24 m CH_3OH = 4,96 Vol.-Proz.; $\varphi_D = 0{,}518$

(0,0034) *)	(0,00151)	(0,00206)	(0,955)	(0,948)	—
0,0053	0,00263	0,00268	0,941	0,933	**0,402**
0,0091	0,00540	0,00374	0,916	0,922	**0,401**
0,0142	0,00937	0,00470	0,891	0,913	**0,402**

$f_x = 0{,}402 \cdot f_{c-x} + 0{,}555$

*) Hier liegt ein Rechen- oder Titrationsfehler vor; 0,0034 m entsprechen nicht 4,46, sondern 4,25 ccm 0,02 m.

1,45 m CH_3OH = 9,93 Vol.-Proz.; $\varphi_D = 0{,}5345$

0,0035	0,00175	0,00177	0,949	0,949	**0,415**
0,0054	0,00304	0,00235	0,934	0,942	**0,414**
0,0085	0,00517	0,00329	0,915	0,932	**0,412**
0,0124	0,00839	0,00407	0,893	0,925	**0,414**

$f_x = 0{,}414 \cdot f_{c-x} + 0{,}555$

4,96 m CH_3OH = 19,9 Vol.-Proz.; $\varphi_D = 0{,}5725$

0,0027	0,00146	0,00122	0,951	0,955	**0,421**
0,0046	0,00295	0,00176	0,931	0,946	**0,420**
0,0076	0,00532	0,00243	0,904	0,937	**0,420**
0,0105	0,00753	0,00298	0,892	0,931	**0,422**

$f_x = 0{,}421 \cdot f_{c-x} + 0{,}555$

ca. **100 Proz. CH_3OH**: $\varphi_D = 1{,}91$

0,0032	0,00123	0,0020	0,857	0,810	**0,776**
0,0059	0,00245	0,0034	0,804	0,774	**0,782**
0,0088	0,00386	0,0049	0,760	0,735	**0,774**
(0,0162) *)	(0,00935)	(0,0069)	—	—	—

*) Nach Dubinin nicht mehr eindeutig wegen „Adsorptions-Sättigung" (?).

$f_x = 0{,}777 \cdot f_{c-x} + 0{,}145$

zeigen, hinunter bis zu f-Werten von weniger als 0,100. Daß die zwei reinen Lösungsmittel-Kurven in Fig. 6 und 7 im Gebiete sehr großer Säurekonzentrationen bzw. sehr kleiner A.K.-Werte schließlich unregelmäßig werden mit einer Tendenz zur Abwärtskrümmung, entspricht nicht nur den Befunden in reinem Wasser (vgl. die erste Abhandlung), sondern ist auch theoretisch zu erwarten, da in diesem Gebiet extrem kleiner A.K.-Werte auch die Voraussetzungen der physikalischen Theorie des A.K. nicht mehr voll gelten.

Zusammenfassend kann man also behaupten, daß die lineare A.K.-Gleichung sehr gut auch für die Adsorption starker Säuren in organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol und Azeton sowie in ihren wässerigen Gemischen gilt.

6. Die Figuren und Tabellen zeigen nun auch bei näherem Studium eine Reihe interessanter Einzelheiten. Vergleicht man das Verhalten im Gebiete kleiner organischer Zusätze (Fig. 6 und 7) mit dem Verhalten im Gebiet konzentrierterer Lösungsmittelgemische

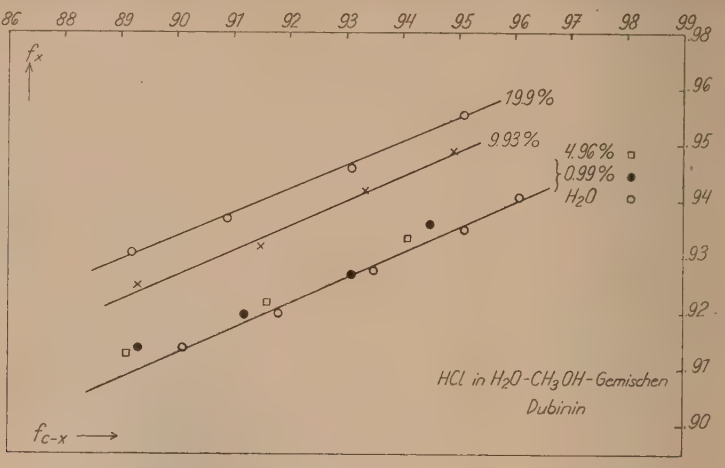


Fig. 6

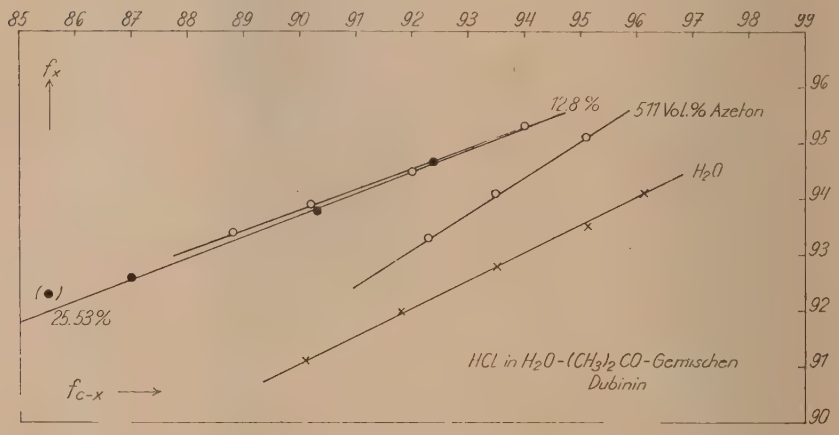


Fig. 7

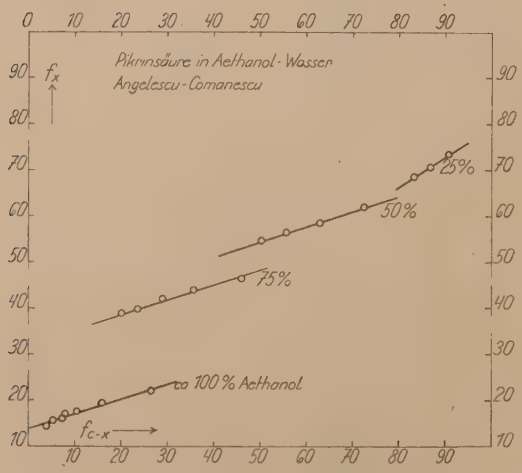


Fig. 8

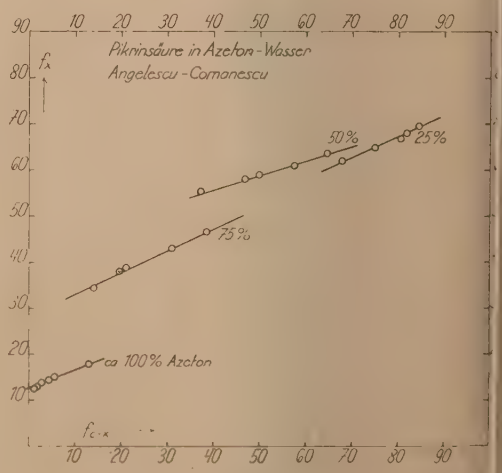


Fig. 9

Tabelle V. Adsorption von HCl aus Azeton—H_2O-Gemischen durch aktivierte Holzkohle; M. Dubinin.

c mol.	$c-x$	x	f_{c-x}	f_x	$a=k$
0,7 mol Azeton = 5,11 Vol.-Proz.; $\varphi_D = 0{,}536$					
0,0033	0,00165	0,00168	0,951	0,951	**0,663**
0,0054	0,00301	0,00243	0,935	0,941	**0,665**
0,0084	0,00524	0,00312	0,923	0,933	**0,664**
0,0121	0,00835	0,00382	(0,893)	(0,927)	—
$f_x = 0{,}664 \cdot f_{c-x} + 0{,}320$					
1,75 mol Azeton = 12,76 Vol.-Proz.; $\varphi_D = 0{,}578$					
0,0035	0,00213	0,00132	0,940	0,953	**0,354**
0,0057	0,00388	0,00183	0,920	0,945	**0,353**
0,0082	0,00595	0,00223	0,902	0,939	**0,354**
0,0108	0,00794	0,00266	0,888	0,934	**0,354**
$f_x = 0{,}354 \cdot f_{c-x} + 0{,}620$					
3,50 mol Azeton = 25,53 Vol.-Proz.; $\varphi_D = 0{,}714$					
0,0034	0,00231	0,00110	0,924	0,947	**0,376**
0,0054	0,00388	0,00153	0,903	0,938	**0,374**
0,0093	0,00715	0,00216	0,870	0,926	**0,375**
0,0114	0,00905	0,00238	0,855	0,923	**0,378**
$f_x = 0{,}375 \cdot f_{c-x} + 0{,}600$					

(Fig. 8, 9 und 10), so fällt die entgegengesetzte Reihenfolge auf, in der sich die A.K.-Geraden, bezogen auf die H_2O-Geraden, ordnen. In Fig. 6 und 7 liegt die H_2O-Gerade zu unterst, in den Fig. 8, 9 und 10 liegt sie bzw. die Gerade des wasserreichsten Gemisches am weitesten oben. In Fig. 7 (HCl in Wasser-Azeton) findet sich schließlich der bemerkenswerte Übergangsfall, daß die 25,5 Proz.-Gerade praktisch fast mit der 12,8 Proz.-Geraden zur Deckung kommt; nur die Neigung der 25,5 Proz.-Geraden ist ein wenig stärker.

Wir finden also, daß im Gebiete kleiner Zusätze organischer Flüssigkeiten zu Wasser die A.K.-Geraden höher liegen als die H_2O-Gerade, wie dies auch unmittelbar der eingangs angeführten Regel entspricht, gemäß der die Adsorption bei Zusatz organischer Lösungsmittel zu Wasser abzunehmen pflegt. Einer abnehmenden Konzentration x würde unmittelbar — wenigstens in wässeriger Lösung — auch eine Abnahme des f_x-Wertes entsprechen. Im Gegensatz zu

Tabelle VI. Adsorption von Pikrinsäure aus Äthanol—Wasser durch Tierkohle; Angelescu und Comanescu.

c' g/100 ccm	$c'-x'$ g/100 ccm	x' g/100 ccm	c m	$c-x$ m	x m	f_{c-x}	f_x	$a=k$
ca. **100 Proz. Äthanol**; $\varphi_D = 2{,}90$								
2,196	1,032	1,164	0,0959	0,0451	0,0509	0,264	0,222	**0,339**
3,074	1,709	1,365	0,134	0,0746	0,0596	0,161	0,196	**0,347**
4,245	2,699	1,546	0,185	0,118	0,0675	0,104	0,175	**0,337**
4,831	3,224	1,607	0,211	0,141	0,0702	0,081	0,171	**0,381**
5,270	3,553	1,717	0,230	0,152	0,0750	0,074	0,161	**0,281**
6,270	4,494	1,776	0,274	0,196	0,0775	0,053	0,156	**0,305**
7,319	5,387	1,932	0,320	0,235	0,0844	0,039	0,144	(0,103)
$f_x = 0{,}33 \cdot f_{c-x} + 0{,}140$								
Faktor $c' \to c = 0{,}0437$								
75 Proz. Äthanol; $\varphi_D = 1{,}44$								
2,454	1,247	1,207	0,107	0,0545	0,0525	0,461	0,465	**0,314**
3,609	2,203	1,406	0,158	0,0962	0,0618	0,357	0,439	**0,328**
4,763	3,200	1,563	0,208	0,140	0,0680	0,290	0,421	**0,342**
6,064	4,316	1,748	0,265	0,188	0,0770	0,237	0,398	**0,321**
7,217	5,368	1,849	0,315	0,234	0,0810	0,211	0,389	**0,334**
$f_x = 0{,}33 \cdot f_{c-x} + 0{,}322$								
50 Proz. Äthanol; $\varphi_D = 0{,}896$								
1,802	0,565	1,237	0,0787	0,0247	0,0540	0,723	0,620	**0,332**
2,703	1,173	1,530	0,118	0,0512	0,0668	0,627	0,586	**0,329**
3,604	1,844	1,760	0,157	0,0805	0,0769	0,557	0,565	**0,332**
4,505	2,562	1,943	0,197	0,112	0,0849	0,501	0,548	**0,335**
$f_x = 0{,}33 \cdot f_{c-x} + 0{,}380$								
25 Proz. Äthanol; $\varphi_D = 0{,}64$								
1,118	0,102	1,016	0,0488	0,00445	0,0444	0,906	0,733	**0,643**
1,490	0,215	1,275	0,0651	0,00935	0,0557	0,867	0,706	**0,641**
1,863	0,363	1,500	0,0814	0,0159	0,0655	0,831	0,686	**0,645**
$f_x = 0{,}643 \cdot f_{c-x} + 0{,}150$								

Tabelle VII. Adsorption von Pikrinsäure aus Azeton—Wasser durch Tierkohle; Angelescu und Comanescu.

c' g/100 ccm	$c'-x'$ g/100 ccm	x' g/100 ccm	c m	$c-x$ m	x m	f_{c-x}	f_x	$a=k$
ca. **100 Proz. Azeton**; $\varphi_D = 4{,}09$								
1,833	1,073	0,760	0,0801	0,0469	0,0332	0,130	0,180	**0,408**
3,055	2,131	0,924	0,124	0,0931	0,0404	0,056	0,151	**0,427**
3,544	2,577	0,967	0,155	0,113	0,0423	0,043	0,144	**0,398**
4,399	3,384	1,015	0,192	0,148	0,0444	0,027	0,138	**0,409**
5,255	4,181	1,074	0,230	0,183	0,0469	0,018	0,130	—
6,110	5,000	1,110	0,267	0,219	0,0485	0,012	0,126	—
			$f_x = 0{,}41 \cdot f_{c-x} + 0{,}127$					
75 Proz. Azeton; $\varphi_D = 1{,}6$								
2,539	1,554	0,985	0,111	0,0679	0,0430	0,383	0,466	**0,447**
3,555	2,334	1,201	0,152	0,103	0,0525	0,307	0,433	**0,440**
5,586	4,081	1,504	0,244	0,178	0,0657	0,211	0,389	**0,446**
6,094	4,517	1,577	0,266	0,197	0,0689	0,195	0,380	**0,437**
8,464	6,561	1,903	0,370	0,287	0,0832	0,139	0,346	(0,367)
			$f_x = 0{,}44 \cdot f_{c-x} + 0{,}295$					
50 Proz. Azeton; $\varphi_D = 0{,}98$								
1,795	0,0861	0,934	0,0784	0,0376	0,0408	0,646	0,634	**0,293**
2,513	1,406	1,107	0,110	0,0614	0,0484	0,572	0,609	**0,287**
3,470	2,195	1,275	0,152	0,0959	0,0557	0,498	0,588	**0,287**
3,949	2,626	1,323	0,1725	0,115	0,0576	0,466	0,581	**0,292**
5,983	4,3*)96	1,587	0,261	0,192	0,0694	0,364	0,553	**0,297**
			$f_x = 0{,}291 \cdot f_{c-x} + 0{,}445$					
25 Proz. Azeton; $\varphi_D = 0{,}70$								
1,402	0,259	1,143	0,0613	0,0113	0,0500	0,842	0,692	**0,462**
1,669	0,368	1,301	0,0730	0,0161	0,0569	0,815	0,681	**0,461**
1,936	0,497	1,439	0,0846	0,0217	0,0629	0,805	0,667	**0,450**
2,407	0,755	1,652	0,105	0,0330	0,0722	0,747	0,649	**0,450**
3,337	1,343	1,994	0,146	0,0587	0,0871	0,676	0,621	**0,466**
			$f_x = 0{,}456 \cdot f_{c-x} + 0{,}305$					

*) Im Original steht 5 statt 3, was sehr wahrscheinlich ein Druck- oder Schreibfehler ist.

Tabelle VIII. Adsorption von HCl aus CH_3OH durch aktivierte Holzkohle; Schilow und Lepin.

c	$c-x$	x	f_{c-x}	f_x	$a=k$
0,0324	0,0258	0,00665	0,494	0,698	**0,51**
0,0610	0,0542	0,00685	0,359	0,695	**0,61**
0,131	0,1237	0,00730	0,213	0,687	**0,52**
0,254	0,2463	0,00775	0,113	0,679	**0,53**
(0,512)	(0,5059)	(0,00610!)	—	—	—
		$f_x = 0{,}53 \cdot f_{c-x} + 0{,}673$			

dieser einfachen und anschaulichen Betrachtungsweise, und anscheinend auch im Gegensatz zum experimentellen Verhalten, das über das ganze Gebiet möglicher Mischungsverhältnisse eine monotone Abnahme der Adsorption mit steigendem Gehalt an organischer Flüssigkeit aufweist (vgl. oben Fig. 2—5), zeigen aber Fig. 8—10 eine allgemeine Abnahme der f_x-Werte bei größeren Prozentsätzen organischer Lösungsmittel. Eine Abnahme der A.K.-Werte pflegt man aber mit einer Zunahme der entsprechenden Konzentrationen zu verknüpfen.

Dieser Widerspruch ist natürlich nur ein scheinbarer und erklärt sich daraus, daß hier ja nicht A.K. in einem Medium von konstanter, sondern umgekehrt in Medien von stark variierender DK miteinander verglichen werden. Nur bei Konstanz von D und insbesondere des Faktors φ_D ist die obige einfache Verknüpfung von Zahlenwert des A.K. und Molarität der entsprechenden Lösung erlaubt. Wie Tabelle I und III zeigen, variiert aber φ_D sehr stark mit D, und zwar nimmt der Faktor viel schneller zu mit fallendem D als etwa der Proportionalität entsprechen würde. Bezogen auf den Wert des A.K., definiert durch Gleichung (3), vergrößert sich mit abnehmender DK des Lösungsmittels zunächst der Zahlenwert des A.K. nur wenig, bei weiterer Abnahme der DK dann aber sehr stark. Das paradoxe, anscheinend entgegengesetze Verhalten in den zwei Mischungsgebieten erklärt sich also daraus, daß bei kleinen Zusätzen der Wert von f_x

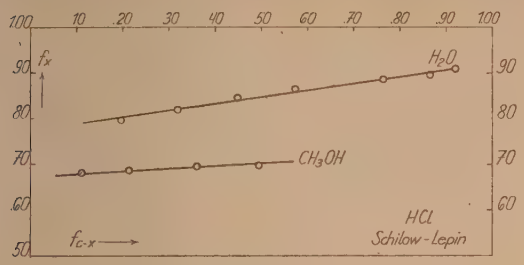


Fig. 10

infolge Abnahme der DK nur so wenig abnimmt, daß die experimentelle Zunahme von f_x hiervon nur geringfügig beeinflußt wird. Mit weiterer Abnahme der DK wird aber die Erniedrigung von f_x wegen der Zunahme von φ_D immer stärker, und diese Erniedrigung nähert sich dem Betrag der Erhöhung von f_x durch die experimentelle Abnahme von x. Es kommt schließlich ein Punkt, in dem Erhöhung von f_x aus experimentellen Gründen und Erniedrigung von f_x wegen Abnahme der DK (und Vergrößerung des Faktors φ_D) einander gleich werden. Dies ist die Konzentration von ca. 25 Proz. Azeton im Falle von Fig. 7. Bei noch weiterer Verringerung der DK (und Vergrößerung von φ_D) ist die „Lösungsmittel-Erniedrigung" von f_x ausschlaggebend für seinen Zahlenwert; die kleine Erhöhung von f_x infolge weiteren Absinkens von x (in Molen/Liter) spielt keine Rolle mehr gegenüber der gewaltigen Änderung von f_x infolge des Lösungsmitteleinflusses.

Es geht aus diesen Tatsachen hervor, daß die Beziehung zwischen f_x und dem Prozentgehalt, oder auch der DK des Lösungsmittelgemisches, eine Maximumfunktion ist. Man erhält solche Funktionen, wenn man durch eine der voranstehenden Figuren senkrechte Schnitte führt, wie dies in Tabelle IX und Fig. 11 für den Fall Pikrinsäure—Äthanol—Wasser geschehen ist. Es ergibt sich bei den Schnitten $f_{c-x} = 0{,}30$ und 0,50 ein ausgesprochenes Maximum von f_x bei einer DK von ca. 50, entsprechend einem Äthanol-Gehalt von ca. 60 Proz. Beim System HCl—Azeton—Wasser würde dies Maximum schon bei ca. 25 Proz. Azeton liegen usw. Bei kleinen

Tabelle IX. f_x-Proz.-Funktion für den Fall Pikrinsäure—Äthanol—Wasser.

	$f_{c-x} = 0{,}30$	0,50	0,80	φ_D	D
100 Proz.	$f_x =$ 0,235	0,300	0,395	2,90	25,4
75	0,420	0,485	0,580	1,44	40,7
50	0,475	0,545	0,645	0,896	55,6
25	0,340	0,470	0,665	0,64	70,0

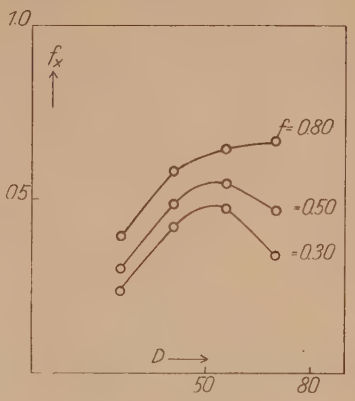


Fig. 11

Werten von f_{c-x}, also bei großen Gleichgewichtskonzentrationen, verschwindet das Maximum, wenigstens im Falle Pikrinsäure—Äthanol—Wasser.

Die Heranziehung des A.K. zur Analyse der Adsorption in Lösungsmittelgemischen deckt also auf, daß der monotone Verlauf der experimentellen (c—x), x-Kurven bei Änderung der Zusammensetzung des Mediums nur ein scheinbar einfacher ist. Es gibt nach voranstehender Betrachtung z. B. zwei ganz verschiedene Konzentrationen in einem binären Lösungsmittelgemisch, bei denen der Wert von f_x derselbe ist, trotzdem die Molaritäten von x natürlich verschieden bleiben. Das Auftreten solcher korrespondierender Gemische kommt zustande durch den Einfluß der veränderlichen DK des Gemisches auf den Wert von f. Ein und demselben Wert von f_x kann also einmal eine verdünnte Elektrolytlösung in einem Medium von hoher DK, das andere Mal eine konzentriertere Lösung in einem Medium von niedrigerer DK zugeordnet sein. Es liegt nahe, diese Tatsache im Auge zu behalten, wenn man etwa noch andere korrespondierende Eigenschaften solcher Lösungspaare auffinden sollte.

In den voranstehenden Tabellen sind auch die Konstantenwerte a und b für die einzelnen Versuchsreihen ermittelt worden, und es läge nahe, auch die Variation dieser Zahlen mit dem Prozentgehalt bzw. der DK des Lösungsmittelgemisches zu diskutieren. Man findet in der Tat einige auffällige Regelmäßigkeiten. Z. B. zeigt Tabelle X für das System HCl—H_2O—CH_3OH, daß die additive Konstante b für H_2O bis zu 19,9 Proz. Methanol gleich = 0,555 ist, während der Faktor a ständig zunimmt. Graphisch heißt dies, daß alle A.K.-Geraden bis zu diesem

Tabelle X. Konstantenwerte für die Adsorption von HCl aus H_2O—CH_3OH-Gemischen; Versuche von M. Dubinin.

	a	b
H_2O I.	0,400	0,554
(II.	0,459	0,500)
0,99 Vol.-Proz. CH_3OH	0,401	0,555
4,96 Vol.-Proz.	0,402	0,555
9,93 Vol.-Proz.	0,414	0,555
19,9 Vol.-Proz.	0,421	0,555
CH_3OH	0,777	0,145

Tabelle XI. Konstantenwerte für die Adsorption von Pikrinsäure aus H_2O—C_2H_5OH- und H_2O—$(CH_3)_2CO$-Gemischen; Angelescu-Comanescu.

	a	b
25 Proz. C_2H_5OH	0,643	0,64
50 Proz. C_2H_5OH	0,33	0,38
75 Proz. C_2H_5OH	0,33	0,32
ca. 100 Proz. C_2H_5OH	0,33	0,14
25 Proz. $(CH_3)_2CO$	0,456	0,305
50 Proz. $(CH_3)_2CO$	0,291	0,445
75 Proz. $(CH_3)_2CO$	0,44	0,295
ca. 100 Proz. $(CH_3)_2CO$	0,41	0,127

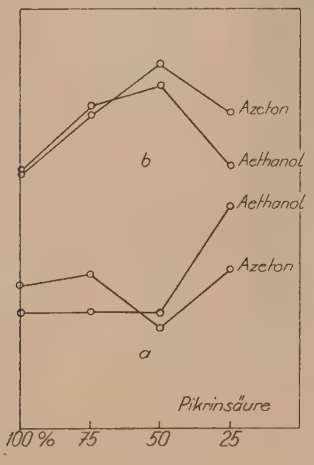


Fig. 12

Mischungsverhältnis sich in dem Punkte 0,555 der Ordinate treffen, mit anderen Worten ein Strahlenbüschel bilden. Umgekehrt verlaufen im System Pikrinsäure–H_2O–$(CH_3)_2CO$ wenigstens drei A.K.-Gerade streng parallel; der Tangens ihres Neigungswinkels ist (siehe Tabelle XI) für das Gebiet 50 bis 100 Proz. konstant (0,33). Desgleichen zeigt Fig. 12 graphisch, daß hier dem Maximum der *b*-Konstanten bei ca. 50 Proz. ein Minimum der *a*-Konstanten entspricht, usw. Indessen sind für allgemeinere derartige Diskussionen die bisher vorliegenden Versuche noch nicht genau genug. Es ist hier offenkundig Gelegenheit für erneute systematische experimentelle Untersuchung dieser Verhältnisse, eine Arbeit, die durch die neue Betrachtungsweise, durch das Vorliegen der neuen Adsorptionsgleichung usw. wieder erheblich an Interesse gewonnen hat.

7. In der vorangehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß die lineare A.K.-Adsorptionsgleichung nur bei starken Säuren gültig ist, nicht jedoch z. B. im Falle der Essigsäure. In letzterem Falle war die Funktion f_{c-x}, f_x nicht linear, sondern zeigte graphisch eine systematische Krümmung über das ganze Gebiet mittlerer Molaritäten. Nur unter besonderen Versuchsbedingungen (wenig Kohle gegenüber einem großen Volum Lösung) näherte sich die A.K.-Kurve der A.K.-Geraden. Es erhebt sich die Frage, ob diese Verhältnisse auch für die Adsorption der Essigsäure aus organischen Lösungsmitteln und ihren wässerigen Gemischen zu Recht bestehen.

Tabelle XII und XIII sowie Fig. 13 und 14 geben derartige Rechnungen für Essigsäure. Betrachten wir zunächst Fig.13, die wiederum die Verhältnisse im Gebiete großer Verdünnungen sowohl der Säure als auch des organischen Zusatzes zeigt. Die unterste Kurve stellt die f_{c-x}-, f_x-Funktion für H_2O, die darüber liegenden Kurven diese Funktion für Gemische mit zunehmen-

Tabelle XII. Adsorption von Essigsäure aus H_2O—CH_3OH-Gemischen durch aktivierte Holzkohle; M. Dubinin.

c	c—x	x	f_{c-x}	f_x
H_2O				
0,0097 *m*	0,00141	0,00826	0,957	0,900
0,0184	0,00335	0,0161	0,935	0,863
0,0290	0,00598	0,0230	0,914	0,838
0,0384	0,00889	0,0295	0,896	0,819
0,496 mol CH_3OH = 1,99 Vol.-Proz.; φ_D = 0,510				
0,0095	0,00215	0,00704	0,947	0,911
0,0161	0,00432	0,0119	0,926	0,880
0,0264	0,00785	0,0186	0,901	0,852
0,0366	0,0119	0,0248	0,880	0,831
1,24 mol CH_3OH = 4,96 Vol.-Proz.; φ_D = 0,518				
0,0049	0,00147	0,00345	0,955	0,932
0,0097	0,00317	0,00652	0,935	0,908
0,0196	0,00693	0,0127	0,906	0,874
0,0298	0,0115	0,0183	0,880	0,851
4,96 mol CH_3OH = 19,9 Vol.-Proz.; φ_D = 0,5725				
c	c—x	x	f_{c-x} f_x	a=k
0,0040	0,00249	0,00155	0,936 0,950	**0,721**
0,0077	0,00485	0,00288	0,912 0,932	**0,731**
0,0117	0,00762	0,00415	0,891 0,919	**0,723**
0,0193	0,0127	0,00669	0,862 0,898	**0,723**

$f_x = 0{,}723 \cdot f_{c-x} + 0{,}275$

Tabelle XIII. Adsorption von Essigsäure aus CH_3OH; Schilow-Lepin.

c	$c-x$	x	f_{c-x}	f_x
0,0324 *m*	0,0309	0,00150	0,462	0,843
0,250	0,243	0,00715	0,115	0,689
0,502	0,488	0,01390	0,047	0,596
1,005	0,986	0,01925	0,013	0,543
2,001	1,967	0,03425	0,002	0,443

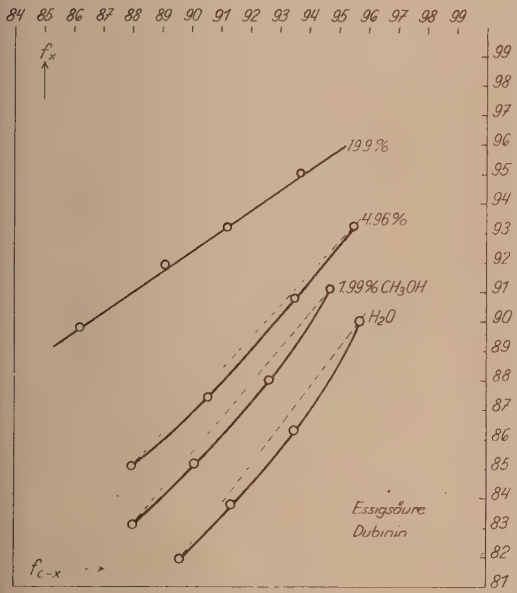


Fig. 13

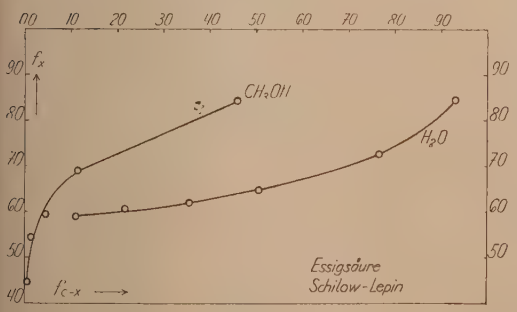


Fig. 14

dem Anteil von Methanol dar. Man erkennt zunächst die ausgesprochene und regelmäßige Krümmung der H_2O-Kurve. Zur besseren Veranschaulichung dieser Krümmung sind die Sehnen dieser Kurvenbögen gezogen worden. Gleichzeitig sieht man, wie mit steigendem Methanolzusatz die Krümmung der Kurven zunehmend flacher wird. Bei einem Zusatz von 19,9 Proz. Methanol ist die Krümmung verschwunden. Wir haben wieder eine ausgezeichnete Gerade. Es gilt wieder die lineare A.K.-Adsorptionsgleichung, wie aus der guten Konstanz der a-Werte in Tabelle XII, unten, auch zahlenmäßig hervorgeht.

Das Verhalten bei konzentrierter Essigsäure in reinem Methanol zeigt Tabelle XIII und Fig. 14. Hier ist zum Vergleich noch die H_2O-Kurve eingezeichnet. Die Versuchsreihe enthält nicht genug Zwischenstufen, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob der anscheinend lineare rechte Ast der CH_3OH-Kurve tatsächlich linear ist. Das Bild zeigt aber deutlich das abweichende Verhalten eines schwachen Elektrolyten bei der Prüfung seiner Adsorptionsisotherme mit Hilfe des A.K.: stetige Krümmung, auch im Gebiet kleiner Werte von f_{c-x}, statt ausgesprochen linearer Mittelstücke, mit sehr scharfen oder experimentell überhaupt nicht nachweisbaren Krümmungen in den beiden extremen Konzentrationsgebieten.

Das abweichende Verhalten schwacher Elektrolyte zeigt sich also nicht nur in rein wässeriger Lösung, sondern auch in organischen Lösungsmitteln und in ihren wässerigen Gemischen. Der Befund bestätigt umgekehrt in sehr erfreulicher Weise die Auffassung, daß die Gültigkeit der linearen A.K.-Gleichung eng an die Voraussetzungen geknüpft ist, welche auch für die physikalische A.K.-Theorie gemacht werden. Nur beim Vorliegen wirklich weitgehend dissoziierter, also starker Elektrolyte gelten sowohl die einfache A.K.-Theorie wie auch die lineare A.K.-Adsorptionsgleichung. Diese Tatsache scheint wohl geeignet dazu, das Vertrauen zu bestärken, daß die gefundenen Regelmäßigkeiten nicht nur zufällige oder nur äußerliche sind.

Auf der anderen Seite zeigen insbesondere die Versuche mit kleinen Methanolzusätzen einen weiteren Weg, das Verhalten eines schwachen Elektrolyten dem eines starken in bezug auf die Adsorptionsverhältnisse anzunähern. Außer Verwendung kleiner Mengen Adsorbens gegenüber großen Mengen Lösung kann man also auch durch Zusätze von Lösungsmitteln mit kleinerer DK das Verhalten schwacher Elektrolyte denjenigen starker Elektrolyte bei der Adsorption ähnlich gestalten. Auch hier wäre eine experimentelle Erweiterung dieser Ergebnisse lohnend. Auch für die künftige A.K.-Theorie der Adsorption von Elektrolyten ist dieser Befund offenkundig von Wichtigkeit.

Zusammenfassung.

1. An Hand der Messungen von Schilow, Lepin, Dubinin, Angelescu, Comanescu wird die Adsorption von Säuren durch Kohle in organischen Lösungsmitteln und wässerigen Gemischen derselben diskutiert. Für die Regel, daß die Adsorption in Lösungsmitteln von kleinerer DK meist abnimmt, wird eine qualitative Erklärung gegeben. Bei Verringerung der DK des Lösungsmittels wird die interionale Anziehung innerhalb des statistisch-kinetischen Ionengitters vergrößert. Eine solche „Festigung" des Ionengitters widersetzt sich der Entmischung der Elektrolytlösung durch Adsorption.

2. Es wird durch Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der charakteristischen Konzentrationen bei der Adsorption geprüft, ob die für Adsorption aus wässerigem Lösungsmittel früher gültig befundene lineare Adsorptionsgleichung

$$f_x = a \cdot f_{c-x} + b$$

(f_x = A.K. der adsorbierten Lösung von der virtuellen Konzentration x, f_{c-x} = A.K. der Gleichgewichtslösung, a und b Konstanten) auch für die Adsorption aus organischen Lösungsmitteln und ihren wässerigen Gemischen gilt. Es wird allgemeine und ausgezeichnete Gültigkeit gefunden.

3. Es wird auf die doppelte Abhängigkeit des Zahlenwertes von f_x einerseits von der Molarität, anderseits von der DK gemäß der Definitionsgleichung von f hingewiesen. Aus dieser doppelten Abhängigkeit ergibt sich, daß f_x in Lösungsmittelgemischen von abnehmender DK ein Maximum zeigt in mittleren Gemischen (z. B. bei 60 Proz. Äthanol im System Kohle–Pikrinsäure–Äthanol–Wasser, oder bei 25 Proz. Azeton im System Kohle–HCl–Azeton–Wasser). Die A.K.-Geraden verlaufen im f_x-, f_{c-x}-Koordinatensystem bei kleinen Zusätzen von organischen Lösungsmitteln also zunächst oberhalb der H_2O-Geraden, bei größeren Zusätzen dagegen unterhalb. Es gibt korrespondierende Lösungsmittelgemische, die gleichen Werten von f_x, aber nicht gleichen Werten von x selbst entsprechen.

4. Es wird gezeigt, daß ein schwacher Elektrolyt wie Essigsäure auch in organischen Lösungsmitteln ebensowenig streng der linearen A.K.-Gleichung gehorcht wie in wässeriger Lösung. Statt A.K.-Geraden ergeben sich systematisch gekrümmte Kurven. Nur bei mäßigen Zusätzen organischer Lösungsmittel zum wässerigen Medium nähert sich das Verhalten der Essigsäure demjenigen der starken Säuren, analog einer ähnlichen Annäherung bei Verwendung von wenig Kohle gegenüber einem großen Volum Lösung.

Aus der Chemischen Abteilung der N. V. Hollandsche Kunstzyde Industrie Breda, Holland.

Neue Ergebnisse über die Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratzellulosegelen.[1])

Von P. H. Hermans, Breda-Ginneken und P. Platzek, Breda.

(Eingegangen am 24. April 1939)

1. Einleitung.

In der I.—IV. Mitteilung wurden theoretische und experimentelle Arbeiten über die Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Orientierungsgrad bzw. Deformationsmechanismus bei regenerierten Zellulosefäden gebracht. Damals handelte es sich um einen ersten Versuch, die komplizierten Verhältnisse bei der Quellung eines Aggregates von stäbchenförmigen Mizellen in möglichst einfacher und anschaulicher Weise mathematisch zu erfassen. Unterdessen hat es sich aber erwiesen, daß die Rechnung prinzipiell etwas anders durchgeführt werden muß und daß auch die Methode der Berechnung der Anisotropie aus den experimentellen Ergebnissen abgeändert werden muß, wenn ein Vergleich mit der Theorie in sinnvoller Weise möglich sein soll.

Obwohl die allgemeinen Ergebnisse und Schlußfolgerungen der früheren Arbeiten in ihren Hauptzügen zunächst dadurch nicht berührt werden, erscheint es notwendig, in dieser Arbeit die erwähnten Verbesserungen ausführlich darzustellen. Nach ihrer Berücksichtigung ergeben sich nämlich ganz neue und interessante, früher nicht richtig zutage getretene Gesichtspunkte, die für die weitere Erforschung des betreffenden Gebietes von besonderer Bedeutung werden können und durch welche die Methode der Quellungsanisotropie ein stark erhöhtes Interesse gewinnt.

Die in den früheren Arbeiten aus vielen Versuchsreihen und verschiedenartig variierten Quellungs- und Entquellungsversuchen hergeleiteten experimentellen Kurven über den Verlauf der Quellungsanisotropie Q als Funktion der Dehnung v, wiesen eine erhebliche Streuung auf. Demzufolge konnten die Ergebnisse lediglich zu

[1]) VIII. Mitteilung über Deformationsmechanismus und Feinstruktur der Hydratzellulose. I.-VII. Mitteilung, siehe Kolloid-Z. 86, 245 (1939), Fußnote 1.

summarischen Schlußfolgerungen herangezogen werden und die Methode der Quellungsanisotropie schien, mangels Kenntnis der Ursachen dieser Streuung, für eine einigermaßen genaue Beurteilung des Orientierungszustandes nicht geeignet. Schließt man aber den damals gemachten Fehler bei der Auswertung der Versuche aus, dann ergibt sich ein ganz eindeutiger Verlauf der Q—v-Kurven, so daß dieselben nunmehr zu eingehenderen und auch quantitativen Betrachtungen einladen.

In den folgenden Abschnitten bringen wir zuerst die Korrektur der Theorie und dann die Neuauswertung der früheren Versuche, unter Heranziehung neuer ergänzender Beobachtungen.

2. Über die quantitative Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Orientierungsgrad.

A. Elementarer Quellungsvorgang zweidimensional.

Bei der jetzt zu korrigierenden Herleitung dieser Beziehung in der I. Mitteilung[2]) wurde angenommen, daß das betrachtete Gel aus anisodiametrischen Elementarteilchen bzw. länglichen Elementarbereichen aufgebaut sei, die für sich allein ausschließlich in den senkrecht zu ihrer Längsachse stehenden Richtungen gleichmäßig quellen, bzw. zur Makroquellung beitragen. Der elementare Quellungsvorgang ist dann also zweidimensional isotrop.

Hat die Längsachse des Teilchens eine Orientierung α gegen die Längsachse X des Fadens (Fig. 1), so steht somit der Quellungsvektor V

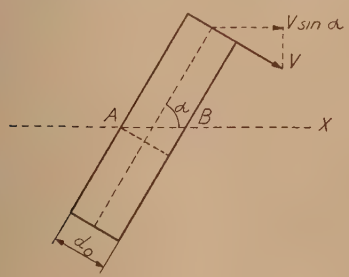


Fig. 1

des Teilchens senkrecht zur Teilchenachse und der absolute Beitrag des Teilchens zur Längenquellung beträgt $\Delta x = c \sin \alpha$, wobei c eine Konstante ist, die dem spez. linearen Quellungsgrad des Teilchens senkrecht zu seiner Achse proportional ist. Die Längenquellung des ganzen Fadens wurde dann berechnet, indem über alle vorkommenden Orientierungen integriert wurde:

$$L = \int_0^{\alpha_g} \Delta x \frac{dN}{N}, \qquad (1)$$

wo α_g = der größte noch vorkommende Orientierungswinkel (der Grenzwinkel) ist, N die Teilchenzahl und dN/N die Fraktion der Teilchen mit einer Orientierung zwischen α und $\alpha + d\alpha$.

In entsprechender Weise wurde die Breitenquellung B des Fadens berechnet. L und B wurden dabei definiert als:

$$L = (l_q - l_0)/l_0 \text{ und } B = (b_q - b_0)/b_0$$

(l_q und b_q Länge und Dicke des Fadens im gequollenen und l_0 und b_0 dieselbe Größen im ursprünglichen Zustand).

Der Ansatz (1) ist dann aber nicht richtig. Da L die spezifische Längenquellung des Fadens darstellt, darf nicht über die absoluten Beiträge der Teilchen zur Längenquellung integriert werden, sondern über ihre spezifische Längenquellung $\Delta x/x$, wo x = die ursprüngliche Längenerstreckung des Teilchens in der X-Richtung ist (die Strecke AB in Fig. 1). Statt (1) ist dann aber zu schreiben:

$$L = \int_0^{\alpha_g} \frac{\Delta x}{x} \cdot \frac{dN}{N}. \qquad (2)$$

Sei d_0 die ursprüngliche Dicke und $d_q = b d_0$ die Dicke des gequollenen Teilchens (b = die relative lineare Breitenquellung des Teilchens), dann ist der absolute Beitrag des Teilchens zur Längenquellung:

$$\Delta x = (d_q - d_0) \sin \alpha.$$

Die ursprüngliche Längenerstreckung des Teilchens ($a\,b$ in Fig. 1) ist:

$$x = d_0/\sin \alpha$$

und also:

$$\Delta x/x = (b - 1) \sin^2 \alpha = A \sin^2 \alpha, \qquad (3)$$

in der A wieder eine, bei dem betrachteten Quellungsvorgang gegebene Konstante ist. Der frühere Ansatz (1) ist also hinter dem Integralzeichen noch mit $\sin \alpha$ zu multiplizieren.

Da alle weiteren Betrachtungen über die Quellungsanisotropie nunmehr auf die Auswertung der korrigierten Ansätze (2) und (3) gegründet werden sollen, wollen wir uns auch noch in etwas allgemeinerer Weise von ihrer Richtigkeit überzeugen.

In den Zellulosegelen liegt nach den Ergebnissen der früheren Arbeiten zweifelsohne eine „Ordnung in kleinsten Bereichen" vor[3]), das

[2]) Kolloid-Z. **81**, 145 (1937).

[3]) Siehe u. a. O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 152 (1933); **83**, 72 (1938); P. H. Hermans, ibid. **81**, 143 (1937); **83**, 72 (1938).

heißt, daß benachbarte Teilchen immer nahezu parallel zueinander liegen. Man kann sich nun auch ganz von der speziellen Vorstellung individueller Teilchen frei machen und das Gel in infinitesimal kleine Raumelemente verteilen, in deren jedem die kontinuierlich verteilt gedachte Materie die Eigenschaft hat, ausschließlich in den zwei Dimensionen senkrecht zu einer, für jeden Raumteil gegebenen, Orientierungsrichtung α zur X-Achse zu quellen. Es sei in Fig. 2A ein XY-Schnitt durch ein solches Raumelement mit der Orientierung α zur X-Achse dargestellt.

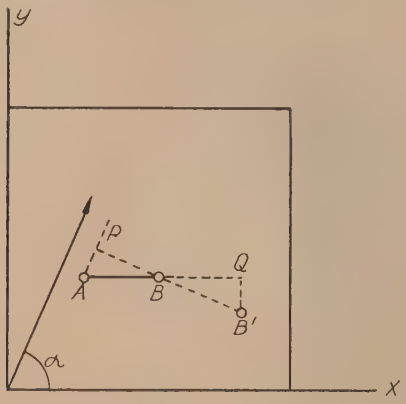


Fig. 2A

Betrachten wir zwei Punkte A und B, die in der X-Richtung ursprünglich um die Strecke $AB = x$ voneinander entfernt liegen, und lassen wir nun eine Quellung vor sich gehen, indem der Punkt A im Raume festgehalten wird, dann wird sich dabei der Punkt B um eine Strecke BB' senkrecht zur Orientierungsrichtung α verschieben. Seine absolute lineare Verschiebung in der X-Richtung mit bezug auf A ist dann gleich der Projektion von BB' auf die X-Richtung und also gleich die Strecke BQ, und es ist somit $\Delta x = BQ$.

Sei die relative lineare Quellung senkrecht zur Orientierungsrichtung $= b$, so ist: $PB' = b \cdot PB$. Nun ist $PB = AB \sin\alpha = x \sin\alpha$ und $BB' = PB' - PB = (b-1) \cdot PB = (b-1) \cdot x \sin\alpha$. Schließlich ist $\Delta x = BQ = BB' \sin\alpha = (b-1)\, x \sin^2\alpha$, und also:

$$\frac{\Delta x}{x} = (b-1)\sin^2\alpha = A\sin^2\alpha.$$

Die spezifische Längenquellung eines jeden elementaren Bereiches wird also tatsächlich durch den Ansatz (3) richtig wiedergegeben[4]). Verfolgen wir nun die Formel (2) weiter. Es hängt bekanntlich die Fraktion dN/N der Teilchen, die eine Orientierung zwischen α und $\alpha + d\alpha$ aufweisen, mit ihrer Häufigkeit J_α (vgl. I. Mitteilung) zusammen nach der Formel:

$$\frac{dN}{N} = \frac{J_\alpha}{J_0}\sin\alpha\, d\alpha. \qquad (4)$$

(J_0 ist die Häufigkeit für denselben Winkelbereich im isotropen Körper.)

Aus (2), (3) und (4) ergibt sich also für die spezifische Längenquellung des ganzen Körpers:

$$L = A\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\, d\alpha.$$

Der Beitrag zur spezifischen Breitenquellung eines einzelnen Teilchens bzw. Elementarbereiches in der Richtung der Z-Achse ist analog (3) gleich $A\sin^2\gamma$.

Der Beitrag zur spezifischen Breitenquellung aller Teilchen mit einer Orientierung zwischen α und $\alpha + d\alpha$ wird nun entsprechend den früheren Überlegungen (siehe I. Mitt. Fig. 2) und unter Berücksichtigung, daß $\sin^2\gamma = (1 - \sin^2\alpha\sin^2\varphi)$, gegeben durch:

$$dB = \frac{dN}{N}\int_0^{2\pi} A\,(1 - \sin^2\alpha\sin^2\varphi)\,\frac{d\varphi}{2\pi}.$$

Nach der Integration[5]) ergibt sich

$$dB = A \cdot \frac{dN}{N}\left(1 - \frac{1}{2}\sin^2\alpha\right).$$

Die totale Breitenquellung ist dann

$$B = A\int_0^{\alpha_g}\frac{dN}{N}\left(1 - \frac{1}{2}\sin^2\alpha\right)$$

und unter Berücksichtigung von (4) ergibt sich:

$$B = A\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin\alpha\, d\alpha - \frac{1}{2}A\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\, d\alpha.$$

Aus der Überlegung, daß die Gesamtanzahl der Teilchen im betrachteten Körper vor und

[4]) Es läßt sich leicht zeigen, daß, falls die nebeneinander liegenden Raumelemente des Körpers bzw. die stäbchenförmigen Teilchen nicht lückenlos aneinander schließen, sondern kleine Verwacklungen aufweisen und durch nicht an der Quellung beteiligte keilförmige Spalten getrennt sind, der Ansatz (3) immer noch zu recht besteht. Es enthält dann aber die Konstante A außerdem einen Raumerfüllungsfaktor von der Dimension einer Länge und einen Faktor, der proportional $(ap)^{-1/3}$ ist, wo p daß Verhältnis der Länge zur Dicke der Teilchen darstellt und a mit der speziellen Form ihres Querschnittes zusammenhängt.

[5]) In der I. Mitteilung wurde die Integration über φ unrichtigerweise zwischen den Grenzen 0 und $\frac{1}{2}\pi$ erstreckt. Es muß jedoch über den ganzen Kegelmantel und somit zwischen 0 und 2π integriert werden.

nach der Dehnung dieselbe bleibt, ergibt sich (vgl. I. Mitt.):

$$\int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0) \sin\alpha\, d\alpha = \int_0^{1/2\pi} \sin\alpha\, d\alpha = 1.$$

Man erhält schließlich als die allgemein gültige Formel für die Quellungsanisotropie:

$$Q = \frac{B}{L} = \frac{1 - \frac{1}{2}\int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0) \sin^3\alpha\, d\alpha}{\int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0) \sin^3\alpha\, d\alpha}$$

oder

$$Q = \frac{1}{\int_0^{\alpha_g} (J_\alpha : J_0) \sin^3\alpha\, d\alpha} - \frac{1}{2}. \qquad (5)$$

Für den isotropen Körper wird

$$J_\alpha = J_0 \text{ und } \alpha_g = \frac{1}{2}\pi.$$

Da $\int_0^{1/2\pi} \sin^3\alpha = \frac{2}{3}$,

wird ordnungsgemäß $Q = 1$. Für den Extremfall vollständiger Orientierung wird $\sin\alpha = 0$ und somit $Q = \infty$.

Es ist nun weiter bekanntlich:

$$J_\alpha / J_0 = f(\alpha, v) \qquad (6)$$

(v = Dehnungsgrad). Die spezielle Form dieser Funktion wird gegeben durch den jeweils postulierten Deformationsmechanismus.

Für die beiden Kratky'schen Grenzfälle I und II nimmt nach früheren Arbeiten der Ausdruck (6) die Form an:

$$\text{I.}\quad \frac{J_\alpha}{J_0} = v^3 [1 + (v^3 - 1)\sin^2\alpha]^{-3/2} \qquad (6a)$$

$$\text{II.}\quad \frac{J_\alpha}{J_0} = e^{2\tau}\left(1 + \operatorname{tg}^2\frac{1}{2}\alpha\right)^2 \cdot \left(1 + e^{2\tau}\operatorname{tg}^2\frac{1}{2}\alpha\right)^{-2}, \qquad (6b)$$

wobei

$$v = \frac{2}{e^{2\tau} - 1}\left(e^{2\tau} + 1 + \frac{4e^{2\tau}}{e^{2\tau} - 1}\ln\frac{e^{2\tau} + 1}{2e^{2\tau}}\right). \text{ [6]}$$

Nach Substitution von (6) in (5) und Durchführung der Integration wird dann Q als Funktion von v erhalten.

Es soll nun die numerische Auswertung der Formel (5) für die beiden Kratky'schen „Grenzfälle" I und II[7]) korrigiert nach der neuen Rechnung gegeben werden.

Im I. Grenzfall wurde das Integral

$$\int_0^{\frac{1}{2}\pi} \frac{J_\alpha}{J_0} \sin^3\alpha\, d\alpha$$

durch graphische Auswertung bestimmt, im II. gelang die rechnerische Durchführung. Es geht nämlich

$$I = \int_0^{2 \operatorname{arc tg} e^{-\tau}} \frac{e^{2\tau}\left(1 + \operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2}{\left(1 + e^{2\tau}\operatorname{tg}^2\frac{\alpha}{2}\right)^2} \sin^3\alpha\, d\alpha$$

nach den Substitutionen $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = x$ und $e^{-\tau} = a$ über in

$$I = 16\, a^2 \int_0^a \frac{x^3\, dx}{(a^2 + x^2)^2 (1 + x^2)^2}$$

welcher Ausdruck nach Partialbruchzerlegung ergibt:

$$I = \frac{8\, a^2}{(a^2 - 1)^2}\left[\frac{1 + a^2}{1 - a^2}\ln\frac{2}{1 + a^2} - \frac{a^2}{1 + a^2} - \frac{1}{2}\right].$$

Für die numerische Auswertung ist dieser Ausdruck zweckmäßig in Hyperbelfunktionen umzuschreiben. Es ergibt sich dann nach Substitution in (5):

$$Q = \frac{\sinh^3\tau}{\sin h\,\tau + e^{-\tau} + 2\cosh\tau(\ln\sinh\tau - \tau)} - \frac{1}{2}. \qquad (7)$$

τ ist darin mit v verknüpft nach der in Fußnote 6 angeführten Formel.

Die Tabelle I und Kurve I der Fig. 3 beziehen sich auf den I. Grenzfall (lose, voneinander unabhängig bewegliche Teilchen); Tabelle II und Kurve II der Fig. 3 auf den II. Grenzfall (netzartige Struktur). Diese Daten treten also an die Stelle der in der I. Mitteilung Tabelle I und in der IV. Mitteilung Tabelle II angeführten. Der Vergleich der Fig. 3 mit Fig. 7 II. Mitteilung und Fig. 19, IV. Mitteilung zeigt, daß die allgemeine Gestalt der Q—v-Kurven nach der korrigierten Ableitung für

Tabelle I.

Quellungsanisotropie Q als Funktion des Dehnungsgrades v bei unabhängig voneinander drehbaren Stäbchen. (I. Grenzfall nach Kratky.)

v	Q	v	Q
1,15	1,14	4,0	5,38
1,30	1,29	5,0	9,98
1,50	1,51	8,0	14,6
2,0	2,13	10,0	20,5
3,0	3,64	∞	∞

[6]) Der II. Grenzfall ist hier nach dem „Sinusansatz" berechnet. Für die numerische Auswertung wird die letzte Formel zweckmäßig wie folgt in Hyperbelfunktionen umgeschrieben:

$$v = (\sinh 2\tau - 2\tau + 2\ln\cosh\tau)\cdot\sinh^{-2}\tau.$$

[7]) Vgl. O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); **84**, 149 (1938); P. H. Hermans, ibid. **81**, 148 (1937); **83**, 79 (1938).

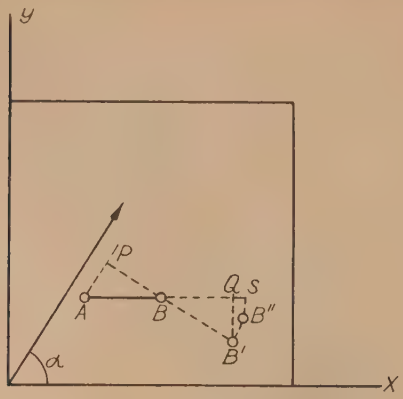


Fig. 2 B

Tabelle II.

Quellungsanisotropie Q als Funktion des Dehnungsgrades v bei netzartig untereinander verhängten Stäbchen. (II. Grenzfall nach Kratky.)

v	Q	v	Q
1,225	1,294	1,887	8,22
1,445	1,73	1,935	13,1
1,521	2,06	1,970	35,2
1,810	5,00	2	∞

beide Fälle dieselbe geblieben ist, daß aber jetzt der Q-Wert mit wachsendem v etwas schneller ansteigt.

2. B. Elementarer Quellungsvorgang dreidimensional anisotrop.

Es soll hier auch noch der Fall studiert werden, daß die elementaren Teilchen nicht nur ausschließlich in ihrer Breite zur Quellung beitragen, sondern auch noch eine Längenquellung aufweisen, die aber einen anderen (z. B. kleineren) Wert hat. Wir wollen uns dabei wieder von der speziellen Vorstellung individueller Teilchen freimachen und uns in Fig. 2B nach dem Beispiel der Fig. 2A ein elementares Raumelement vorstellen, in dem die Materie senkrecht zu einer gegebenen Orientierungsrichtung α, zweidimensional eine relative lineare Quellung b und parallel zur Richtung α, eindimensional eine relative lineare Quellung l aufweist. Es ist dann auch gleichgültig, ob die derart vorgehende Quellung des Bereiches durch die spezielle Gestalt elementarer Teilchen oder durch ihren inneren Bau bewirkt wird. (Sowohl inter- als intramizellare Quellungsvorgänge sind dann in dem Bilde verkörpert.)

Wir betrachten wieder zwei Punkte A und B im ungequollenen Körper, deren erster im Raume

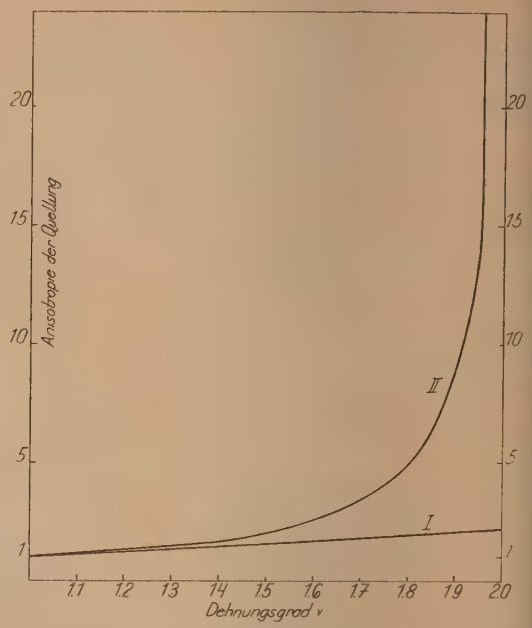


Fig. 3. Theoretischer Verlauf der Quellungsanisotropie als Funktion der Dehnung; I. erster, II. zweiter Kratky'scher Grenzfall.

festgehalten wird. Der Punkt B rückt infolge der b-Quellung nach B' und infolge der l-Quellung nach B''.

Analog der bei Fig. 2A gegebenen Betrachtung läßt sich leicht zeigen, daß die totale Verrückung BS des Punktes B in der X-Richtung: Δx, dividiert durch die ursprüngliche Längenerstreckung AB $= x$, gegeben wird durch:

$$\frac{\Delta x}{x} = (b-1)\sin^2\alpha + (l-1)\cos^2\alpha$$
$$= b\sin^2\alpha + l\cos^2\alpha - 1.$$

Es ist dann wieder nach (2) und (4) die spezifische Längenquellung des ganzen Körpers:

$$L = \int_0^{\alpha_g} [b\,(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\, d\alpha + l\,(J_\alpha : J_0)\sin\alpha\cos^2\alpha\, d\alpha - (J_\alpha : J_0)\sin^2\alpha\, d\alpha]$$

und da $\cos^2\alpha = 1-\sin^2\alpha$ und $\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin\alpha\, d\alpha = 1$, wird:

$$L = (l-1) + (b-l)\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\, d\alpha.$$

Analog findet man:

$$B = (b-1) - \frac{1}{2}(b-l)\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\, d\alpha.$$

Die Quellungsanisotropie ist also:

$$Q = \frac{B}{L} = \frac{(b-1) - \frac{1}{2}(b-l)\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\, d\alpha}{(l-1) + (b-l)\int_0^{\alpha_g}(J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\, d\alpha}. \quad (7)$$

Für $b = l$ (isotrope Quellung) wird $Q = 1$, und für $l = 1$ (keine Längenquellung der Teilchen) geht (7) ordnungsgemäß über in (5).

Es sei nun $(b-1) = p\,(l-1)$ und p also das Verhältnis der spezifischen Breitenquellung zur spezifischen Längenquellung der Teilchen. (Im Falle anisodiametrischer Elementarteilchen und reiner intermizellarer, formbedingter Quellung würde p die „Gestrecktheit" der Teilchen — das Verhältnis ihrer Länge zu ihrer Dicke — vorstellen.)

Es geht nun (7) über in:

$$Q = \frac{p - \frac{1}{2}(p-1)\int_0^{\alpha_g} X}{1 + (p-1)\int_0^{\alpha_g} X}, \quad (8)$$

wo $X = (J_\alpha : J_0)\sin^3\alpha\, d\alpha$.

Nach dieser Rechnung wäre also Q noch abhängig von der Gestrecktheit der Teilchen. Bisher liegt aber noch kein experimentelles Material zur Prüfung dieses Ergebnisses vor.

Es ist noch zu bemerken, daß nach Formel (8) der maximale Wert von Q bei vollständiger Orientierung nie größer werden kann als $Q = p$. Für $v = 2$ wird nämlich

$$\int_0^{\alpha_g} X = 0.$$

3. Korrigierte Auswertung der früheren Versuchsreihen.

Betrachten wir eine Reihe von Quellungszuständen eines anisotropen Fadens, die mit 0, 1, 2, 3, ... indiziert werden sollen und wo 0 sich auf den ungequollenen Zustand, 1, 2, 3 ... usw. sich auf Zustände zunehmenden Quellungsgrades beziehen.

Definitionsgemäß ist dann:

$$Q_{0,1} = \frac{(b_1 - b_0)/b_0}{(l_1 - l_0)/l_0};\quad Q_{0,2} = \frac{(b_2 - b_0)/b_0}{(l_2 - l_0)/l_0};$$

$$Q_{1,2} = \frac{(b_2 - b_1)/b_1}{(l_2 - l_1)/l_1};\ \text{usw.}$$

(l = Länge, b = Dicke des Fadens.)

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß $Q_{0,1} = Q_{0,2} = Q_{0,3}$ usw. und $Q_{1,2} = Q_{1,3} = Q_{1,4}$ usw., aber ebenfalls, daß $Q_{0,1} \neq Q_{1,2} \neq Q_{2,3}$ usw.

Die Länge und Dicke des anisotrop quellenden Fadens mögen in den Zuständen 0, 1 und 2 die folgenden Werte haben:

Trocken:	Zustand 1:	Zustand 2:
l_0	$l_1 = (1 + L_{0,1})\, l_0$	$l_2 = (1 + L_{0,2})\, l_0$
b_0	$b_1 = (1 + B_{0,1})\, b_0$	$b_2 = (1 + B_{0,2})\, b_0$

(L = spez. Längenquellung, B = spez. Breitenquellung.)

Es ist dann immer

$$\frac{B_{0,2}}{B_{0,1}} = \frac{L_{0,2}}{L_{0,1}} = x,$$

wobei x das Verhältnis der spezifischen linearen Quellungskomponente der Zustände 2 und 1 ist. Die Quellungsanisotropie bei der Quellung von Zustand 1 auf Zustand 2 ist dann also:

$$Q_{1,2} = \frac{(b_2 - b_1)/b_1}{(l_2 - l_1)/l_1} = \frac{(B_{0,2} - B_{0,1})/(1 + B_{0,1})}{(L_{0,2} - L_{0,1})/(1 + L_{0,1})}$$

oder

$$Q_{1,2} = \frac{B_{0,1}\,(x-1)\,(1 + L_{0,1})}{L_{0,1}\,(x-1)\,(1 + B_{0,1})} = \frac{1 + L_{0,1}}{1 + B_{0,1}} \cdot Q_{0,1},$$

eine Beziehung die auch immer mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang ist.

Daher ist immer

$$Q_{0,1} > Q_{1,2} > Q_{2,3} \text{ usw. (q. e. d.).}$$

Mit anderen Worten, bei der Auswertung beobachteter Längen- und Dickenmessungen verschiedener Quellungszustände mit Bezug auf Q muß immer auf den gleichen Grundzustand bezogen werden, während der gefundene Wert dann noch eine Funktion vom Quellungsgrad des gewählten Grundzustandes ist. Um einen Vergleich mit den Ergebnissen der Rechnung zu ermöglichen, ist es daher erforderlich, immer den ungequollenen Zustand als Grundzustand zu wählen.

In der II. und III. Mitteilung sind diese Grundsätze nicht immer beachtet worden. Es wurde vielmehr Q zwischen verschiedenen aufeinanderfolgenden Quellungszuständen berechnet. Auch wurde nicht in allen Versuchsreihen der ungequollene Zustand in die Beobachtungen einbezogen.

Werden nun aber die früheren, dazu geeigneten Meßreihen unter Berücksichtigung des obigen neu ausgewertet, so stellt es sich heraus, daß die damals erhaltene erhebliche Streuung der Q-Werte innerhalb einer Versuchsreihe bzw. verschiedener Versuche, ganz verschwindet und die Punkte nun vielmehr innerhalb der Meßgenauigkeit eindeutig auf eine bestimmte Kurve fallen.

Es gilt dies aber nur insofern, als der ursprüngliche Dehnungsvorgang bei ein

und demselben Quellungsgrad vorgenommen wurde, so z. B. für alle Versuche, bei denen Xanthogenatfäden vom Quellungsgrad $q = 11$ gedehnt wurden. Die Versuche, bei denen Zellulosefäden vom Quellungsgrad $q = 5{,}5$ gedehnt wurden, liefern eine andere, nunmehr aber auch gut definierte Kurve.

Der Wichtigkeit dieser neuen Ergebnisse halber sollen die neu berechneten Q-Werte unter Verweisung auf die ursprünglichen Messungen des experimentellen Teiles der II. und III. Mitteilung[8]) hier angeführt werden:

Tabelle III bezieht sich auf II. Mitt., S. 323, Tabelle XV.

Es wurden folgende Zustände durchlaufen:

Zustand 3. Xanthogenatfäden gedehnt beim Quellungsgrad $q = 11{,}1$, gleich nach der Dehnung.

Zustand 7. Nach Überführung in Zellulose ($q = 5{,}97$).

Zustand 8. Im trockenen Zustande ($q = 1$).

Tabelle IV bezieht sich auf III. Mitt., S. 59, Tabelle I.

Es wurden durchlaufen:

Zustand 4. Xanthogenatfäden gedehnt bei $q = 11$ nach einer Aufquellungsretraktion[9]) in 0,5 $N \cdot Na_2SO_4$.

Zustand 5. Nach schwacher Entquellung in 2 $N \cdot NH_4Cl$ ($q = 11{,}8$).

Zustand 7. Nach Überführung in Zellulose ($q = 6{,}1$).

Zustand 8. In trocknem Zustande ($q = 1$).

Zustand 9. Nach wieder Aufquellen in Wasser ($q = 2{,}14$).

Tabelle V bezieht sich auf II. Mitt., S. 322, Tabelle XIV.

Es wurden durchlaufen:

Zustand 4 bis 8. (Wie oben.)

Tabelle VI bezieht sich auf II. Mitt., S. 324, Tabelle XVII.

Hier wurde nicht von Xanthogenatfäden ausgegangen, sondern von Zellulosefäden, die bei $q = 5{,}4$ gedehnt wurden.

Es wurden folgende Zustände durchlaufen:

Zustand 3. Gleich nach der Dehnung.

Zustand 4. Nach Entquellung in Alkohol auf $q = 4{,}2$.

Zustand 5. Nach Wiederaufquellen in Wasser auf $q = 5{,}0$.

Zustand 7. Im trocknen Zustande ($q = 1$).

In den Tabellen sind nun, außer den schon früher angeführten Dehnungsgraden v des Ausgangszustandes, auch sämtliche den anderen Zuständen zugeordnete Dehnungsgrade angeführt[10]). Diese sind definiert als das Verhältnis der Länge des Fadens im betrachteten Zustand zur Länge des vorher ungedehnten isotropen Fadens im gleichen Zustand. Auf den Zweck dieser anderen v-Werte kommen wir gleich zurück.

Tabelle III.

	$Q_{3\to8}$	$Q_{7\to8}$	$Q_{Mitt.}$	v_3	v_7	v_8
b	2,28	2,4	2,3	1,08	1,07	1,39
c	17,1	17,2	17,1	1,44	1,61	2,78
d	25,6	26,3	26,0	1,62	1,82	3,28
e	34,4	35,1	34,8	1,72	1,96	3,67
f	33,8	35,9	34,9	1,81	2,06	3,72
g	31,4	36,6	34,4	1,93	2,18	3,95

Die Q-Werte in den Tabellen sind nun, gemäß der zu Beginn dieses Abschnittes gegebenen Vorschrift, immer auf den trockenen Zustand als Grundzustand bezogen. (Zustand 8 in III—V bzw. Zustand 6 in VI).

Es ist aus dem Material folgendes zu entnehmen:

1. Die für jeden Faden bei sehr verschiedenen Quellungsgraden gefundenen Werte für die Quellungsanisotropie (horizontale Reihen in den Tabellen) stimmen nun innerhalb der Meßgenauigkeit recht gut überein. (Die früher gefundene viel größere Streuung ist verschwunden.)

2. Wie aus Fig. 4 hervorgeht, fallen alle gefundenen Q-Werte der im Xanthogenatzustand gedehnten Fäden der Tabellen III, IV und V, nahezu auf dieselbe Kurve (Kurve I der Fig. 4), wenn man sie gegen den richtigen Dehnungsgrad aufträgt, und zwar unabhängig davon, ob nach der Dehnung eine Aufquellungsretraktion eingeschaltet wurde oder nicht. Der maßgebende Dehnungsgrad ist dabei, wie früher, entweder der tatsächlich beim Dehnen im gequollenen Zustand experimentell erzielte (v_3 für Tabelle III) oder (im Falle daß eine Aufquellungsretraktion gleich nach der Dehnung stattfand), der dem nächsten Zustande gleichen Quellungsgrades zugeordnete Dehnungsgrad (v_5 für IV und V).

Da die Beobachtungsfehler oberhalb von Q gleich etwa 20—25 (wegen dem dann ganz geringfügigen Wert der Längenquellung) sehr groß werden, hat die Streuung der Meßpunkte im letzten Abschnitt der Kurve keine besondere Bedeutung.

3. Die Q-Werte der als Zellulosefäden bei $q = 5{,}4$ gedehnten Fäden (Tabelle VI) fallen auf

[8]) P. H. Hermans und A. J. De Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 321 (1937); **82**, 59 (1938).

[9]) Vgl. II. Mitteilung, S. 310.

[10]) Die Buchstabierung der einzelnen Dehnungsversuche mit *b* bis *g* ist dieselbe wie in den Tabellen der II. und III. Mitteilung.

Tabelle IV.

	$Q_{4\to8}$	$Q_{5\to8}$	$Q_{7\to8}$	$Q_{8\to9}$	$Q_{Mitt.}$	v_4	v_5	v_7	v_8
b	1,49	1,49	1,74	1,8	1,62	1,01	1,01	1,02	1,13
c	2,08	2,08	2,2	2,2	2,14	1,06	1,07	1,12	1,34
d	9,5	9,1	9,9	8,3	9,2	1,22	1,29	1,47	2,28
e	54	31	32	23	35	1,44	1,59	1,87	3,16
f	94	54	50	38	>40	1,62	1,70	2,13	3,65
g	81,5	52	48	31	>40	1,74	1,89	2,30	3,92

Tabelle V.

	$Q_{4\to8}$	$Q_{5\to8}$	$Q_{7\to8}$	$Q_{Mitt.}$	v_4	v_5	v_7	v_8
b	1,91	1,90	1,90	1,9	1,03	1,06	1,09	1,20
c	7,5	7,3	7,4	7,4	1,18	1,24	1,39	2,00
d	15,2	14,2	14,0	14,5	1,30	1,38	1,60	2,45
e	48	30,5	32,5	37	1,51	1,66	1,96	3,14
f	60	33	27,2	40	1,58	1,74	2,07	3,38
g	93	44	34	>40	1,68	1,85	2,21	3,56

Tabelle VI.

	$Q_{3\to6}$	$Q_{4\to6}$	$Q_{5\to6}$	$Q_{Mitt.}$	v_3	v_4	v_5	v_6
b	1,6	1,55	1,58	1,58	1,08	1,09	1,08	1,20
c	4,45	4,25	4,7	4,5	1,27	1,32	1,27	1,78
d	7,3	6,4	7,7	7,1	1,42	1,48	1,42	2,16
e	8,6	8,1	8,2	8,3	1,49	1,57	1,50	2,30
f	9,6	10,6	12,3	10,8	1,56	1,63	1,55	2,44
g	10,3	8,8	12,1	10,4	1,58	1,66	1,57	2,48

eine andere Kurve mit geringerer Steigung. (Kurve II der Fig. 4.)

4. Abhängigkeit der Q—v-Kurven vom Quellungsgrad, bei dem gedehnt wurde. Schon der Verlauf der Kurven I und II der Fig. 4 führt zu der Vermutung, daß die Neigung der Q—v-Kurven gegen die Dehnungsachse kleiner wird, je nachdem der Quellungsgrad bei dem die Fäden gedehnt werden, abnimmt. Die weitere Betrachtung von früherem und neuem Beobachtungsmaterial bestätigt dies voll und ganz.

Es wurde schon früher gefunden[11]), daß bei der Dehnung trockner Fäden die Quellungsanisotropie nur ganz langsam zunimmt und bei weitem nicht so hohe Werte erreicht wie bei der Dehnung hoch gequollener Fäden. Es wurde dies seinerzeit als ein mangelhaftes Fortschreiten der Orientierung bei der Trockendehnung gedeutet. Die Dehnung wurde aber damals nur bis $v = 1{,}65$ fortgesetzt.

Kurve IV bezieht sich auf trocken gedehnte Fäden und enthält die alten Beobachtungen zugleich mit einigen neu bestimmten Punkten bei $v > 2$.

Kurve III bezieht sich ebenfalls auf neue Beobachtungen (über die später ausführlicher berichtet werden soll), und zwar auf zuerst getrocknete und dann in Wasser auf $q = 2{,}1$ wiedergequollene isotrope Fäden[12]), welche dann in diesem mäßig gequollenen Zustande gedehnt wurden.

Es ist uns inzwischen gelungen, noch viel höher, bis über 3500 Proz., gequollene isotrope Fäden herzustellen, die noch einen ganz guten Zusammenhang aufweisen und sich ebenfalls ausgezeichnet für Dehnungsversuche eignen. Mit diesem neuen Material, über das ebenfalls später weiteres berichtet werden soll, sind zum Teil auch noch viel höhere Dehnungsgrade bis v über 3 erreicht worden. Eine weitere Prüfung der in diesem und dem nächsten Abschnitt beschriebenen Zusammenhänge an Hand dieses interessanten Materiales ist geplant.

5. Die Quellungsanisotropie und die Orientierung als einheitliche Funktionen eines richtig gewählten Dehnungsgrades.

Die in der Fig. 4 zusammengestellten experimentellen Ergebnisse ließen auf den ersten Blick vermuten, daß die innere Orientierung eines

[11]) III. Mitteilung, Kolloid-Z. **82**, 58 (1938).

[12]) Vgl. auch V. Mitteilung.

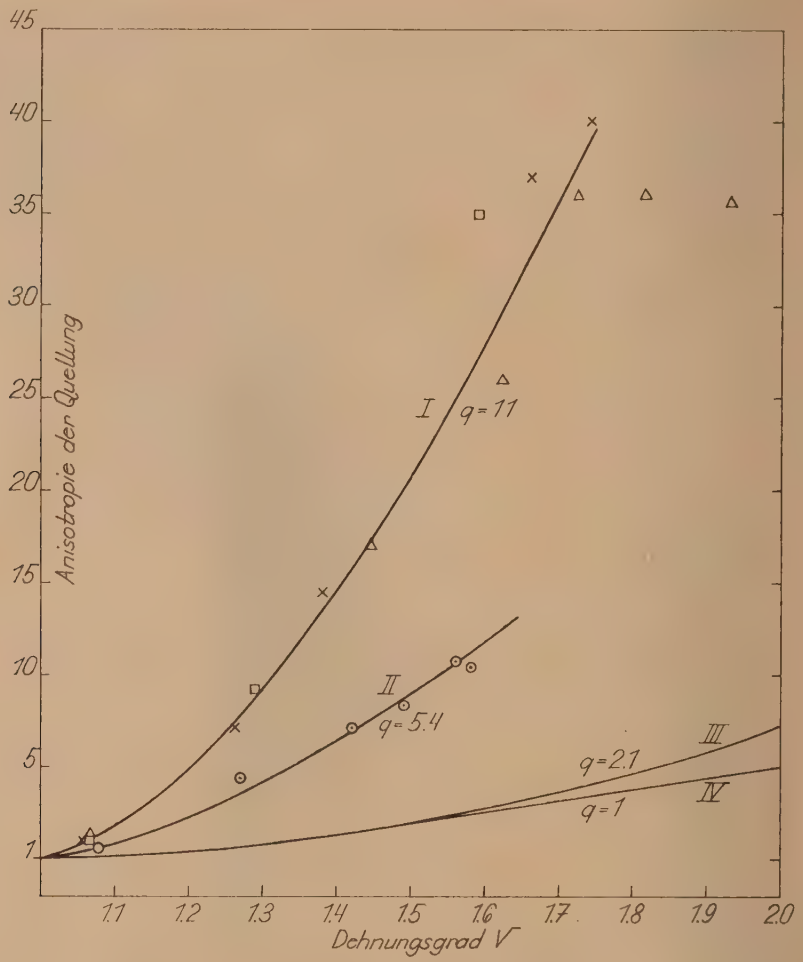


Fig. 4. Beobachtete Quellungsanisotropie als Funktion des Dehnungsgrades: Kurve I: Xanthogenatfäden ($q = 11$); △ aus Tabelle III (gegen v_3). □ aus Tabelle IV (gegen v_5). × aus Tabelle V (gegen v_5). Kurve II: Zellusefäden ($q = 5{,}4$). ○ aus Tabelle VI (gegen v_3). Kurve III: Zellulosefäden ($q = 2{,}1$). Kurve IV: Zellulosefäden lufttrocken ($q = 1$).

Zellulosefadens als Funktion des Dehnungsgrades um so rascher zunimmt, je nachdem der Quellungsgrad, bei dem gedehnt wird, größer ist.

Es ist nun aber die Frage, ob die Dehnungsgrade v, wie sie bis jetzt bei der Dehnung in Zuständen sehr verschiedenen Quellungsgrades definiert wurden, überhaupt miteinander vergleichbar sind und ob ein gleiches v dann auch einer gleichen Dehnung des (uns im Grunde interessierenden) Zellulosegerüstes im Gel entspricht.

Eine genauere Überlegung ergibt, daß dies zumindest nicht selbstverständlich und sogar unwahrscheinlich ist. Der Fall würde nämlich nur dann zutreffen, wenn die Feinstruktur des Gels bei der isotropen Quellung bis in alle seine Teile in geometrischem Sinne vollständig „ähnlich" bliebe und ihre sämtlichen Dimensionen sich also gleichmäßig verändern würden.

Das Bild des mizellaren Aufbaues, in Verbindung mit der Vorstellung der intermizellaren Quellung, ist jedoch damit nicht vereinbar. Hier ist vielmehr zu erwarten, daß einige Strukturelemente ihre ursprünglichen Abmessungen beibehalten, bzw. weniger stark verändern, als es der makroskopischen Quellung entspricht. Wir behalten uns vor, später ausführlicher auf dieses Thema zurück zukommen und möchten hier vorläufig nur noch

folgendes erwähnen: Es spielt hier ein eigentümlicher Umstand hinein, auf den schon am Schluß der III. Mitteilung[13]) hingewiesen wurde, aus dem aber dann keine weiteren Konsequenzen gezogen wurden.

Dehnt man einen isotropen Xanthogenatfaden vom Quellungsgrad $q = 11$ auf das Doppelte der ursprünglichen Länge, zersetzt zu Zellulose und trocknet ihn, dann ist seine Länge im trockenen Zustand etwa viermal größer als die Länge des gleich getrockneten isotropen Fadens. Bezogen auf den trockenen Zustand, hat also nicht eine zweifache, sondern eine etwa vierfache Dehnung stattgefunden. Der so auf den trockenen Zustand bezogene Dehnungsgrad v_t läßt sich leicht, wie folgt, mathematisch erfassen: Es sei der Quellungsgrad des gequollenen isotropen Fadens $= q$ und seine Länge im getrocknetem Zustande $= l_0$. Es ist dann die Länge im gequollenem Zustande: $l_q = l_0 \cdot q^{1/3}$. Wird der gequollene Faden nun bis zum Dehnungsgrad v_q gedehnt, so ist seine Länge:

$$l = v_q \cdot l_q = v_q \cdot l_0 \cdot q^{1/3}.$$

Trocknet man diesen Faden nun wieder, dann wird seine Länge:

$$l_t = \frac{l}{1+L} = \frac{1}{1+L}\, v_q \cdot l_0 \cdot q^{1/3},$$

worin L die spezifische Längenquellung des gedehnten Fadens (bezogen auf den trockenen Zustand) ist.

Der endgültige Dehnungsgrad, bezogen auf den trockenen Zustand, ist dann also:

$$v_t = \frac{l_t}{l_0} = \frac{1}{1+L} \cdot v_q \cdot q^{1/3}. \qquad (9)$$

Diese Beziehung ist experimentell auch immer erfüllt, wie sich z. B. aus Tabelle VII ergibt. Sie bezieht sich auf die Fäden c und d aus Tabelle XV, Mitteilung II, für die $q = 11{,}2$, und somit $q^{1/3} = 2{,}24$ war.

Tabelle VII.

	Beobachtet		v_t	
	v_q	L	Berechn.	Beobacht.
c	1,07	0,42	2,82	2,78
d	1,44	0,105	1,41	1,39

Betrachtet man nun die auf die verschiedenen Quellungszustände bezogenen, in den Tabellen III bis VI angeführten Dehnungsgrade, so sieht man, daß sie alle mit abnehmendem Quellungsgrad dieser Zustände stark ansteigen und für den trockenen Zustand (8 in den Tabellen III bis V und 6 in der Tabelle VI) den größten Wert erreichen.

Es stellt sich nun überraschenderweise heraus, daß, sowie man die gefundenen Werte der Quellungsanisotropie immer gegen das v_t des trockenen Zustandes aufträgt, sämtliche Meßpunkte, unabhängig vom Quellungsgrad, bei dem gedehnt wurde, auf eine Kurve fallen.

Es zeigt dies die Fig. 5, in der die mittleren Quellungsanisotropiewerte aus den Tabellen III

[13]) Siehe Fußnote 11.

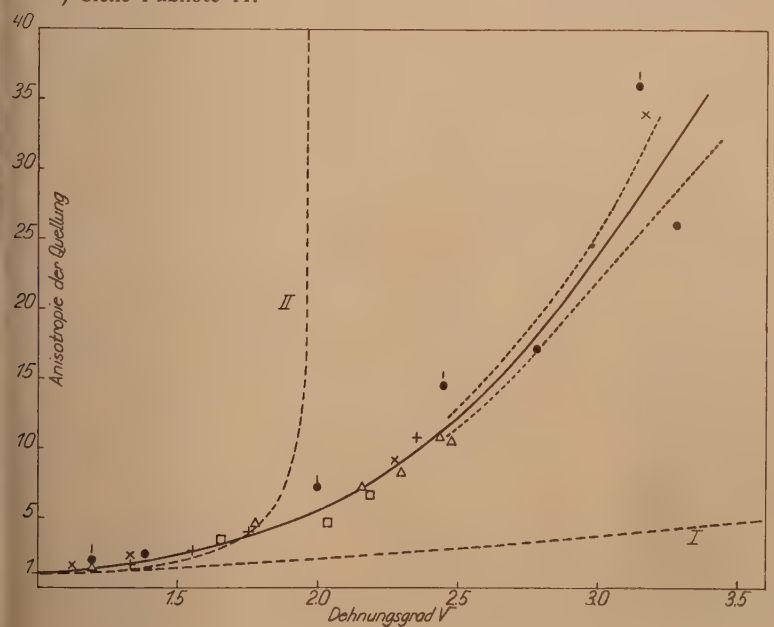


Fig. 5. Quellungsanisotropie als Funktion des Dehnungsgrades v_t. Experimentelle Kurve ausgezogen: ● Xanthogenatfäden (q=11) ohne Retraktion (Tabelle III); ×, ● Xanthogenatfäden ($q = 11$) mit Retraktion (Tabelle IV und V); △ Zellulosefäden ($q = 5{,}5$, Tab. VI); + Zellulosefäden ($q = 2{,}1$); □ Zellulosefäden (trocken, $q = 1$). Theoretische Kurven I. und II. Grenzfall gestrichelt. Fehlergrenzen punktiert.

bis VI (und außerdem einige aus neuen, unveröffentlichten Messungen entnommene Q-Werte für bei $q = 2{,}1$ und $q = 1$ gedehnte Zellulosefäden), alle gegen v_t aufgetragen worden sind. (Die geschätzten Grenzen der Beobachtungsfehler sind im Bereich der hohen Dehnungsgrade durch punktierte Kurven angegeben.)

Wir wollen dieses Ergebnis vorläufig als experimentell gegeben hinnehmen und hoffen auf die für die Aufklärung des Feinbaues und des Deformationsmechanismus sicher interessanten theoretischen Zusammenhänge später zurückzukommen.

Der nach obigen Ausführungen definierte und experimentell bestimmbare Dehnungsgrad v_t scheint also ein für sämtliche Quellungszustände, Dehnungs- und Retraktionsvorgänge eindeutiges Maß für die erreichte Orientierung zu sein. Seine Anwendung bringt uns zu einer ganz einfachen und eindeutigen Übersicht über eine zuerst fast verwirrend wirkende Fülle von Erscheinungen und Beobachtungen.

Es ist zu erwarten (und durch Vorversuche schon wahrscheinlich gemacht), daß auch bei der in Aussicht genommenen weiteren polarisationsoptischen und röntgenoptischen Untersuchung des Dehnungsvorganges unserer Objekte, der nach v_t definierte Dehnungsgrad eher maßgebend sein wird als v_q und auch hier erst übersichtlichere Verhältnisse schaffen dürfte.

Bezieht man sich auf ihn, dann ist auch keine Rede mehr davon, daß die Orientierung beim Dehnen trockner Fäden hinter der Orientierung von im gequollenen Zustande gedehnten Fäden zurückbleiben sollte, wie früher geschlossen wurde. Vielmehr bricht im ersten Falle nur die Dehnung zu früh ab, indem der Faden eher reißt und höhere Dehnungsgrade experimentell dadurch nicht mehr realisierbar sind.

Für das Studium der mechanischen Eigenschaften von Zellulosefäden scheinen diese neuen Erkenntnisse ebenfalls vielversprechend zu sein. Auch darauf behalten wir uns vor, später zurückzukommen.

Betrachten wir nun die Figur 5 weiter. Es sind hier auch die im 2. Abschnitt, Tabelle I und II neu berechneten, schon in der Fig. 3 wiedergegebenen theoretischen Kurven für den ersten (I) und zweiten (II) Kratky'schen Grenzfall auf der gleichen Abszisse, als gestrichelte Kurven, eingetragen worden.

Es ergibt sich, daß die (ausgezogene) experimentelle Kurve im Anfang nahezu dem Verlauf der theoretischen Kurve für den II. Grenzfall (Netzmodell) folgt, und zwar bis zu etwa $v = 1{,}8$. Dann aber gehen die Kurven stark auseinander. Das ist nun in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der in der VII. Mitteilung[14]) veröffentlichten vorläufigen photometrischen Auswertung der Röntgenaufnahmen trocken gedehnter Fäden, die ebenfalls bis zu etwa $v = 1{,}8$ eine gute Übereinstimmung

[14]) P. H. Hermans, O. Kratky und P. Platzek, Kolloid-Z. 86, 245 (1939).

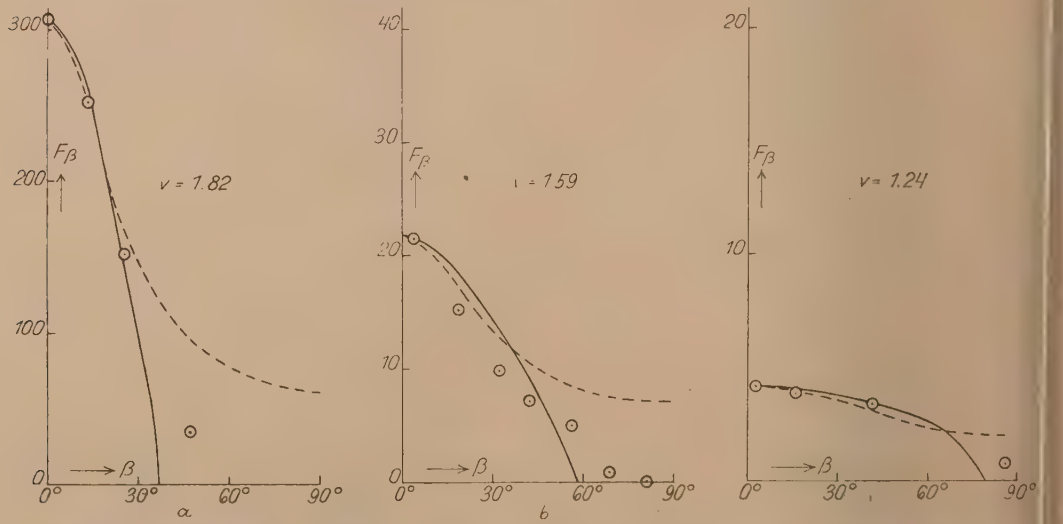


Fig. 6. Intensitätsverlauf längs der paratropen Interferenz A_0 bei trocken gedehnten Fäden; ⊙ experimentelle Punkte; theoretische Kurve für I. Grenzfall gestrichelt, für II. Grenzfall ausgezogen

mit der Theorie des Kratky'schen Kettenbildes ergaben (vgl. die in Fig. 6 noch einmal abgedruckten Ergebnisse). Bei höheren Dehnungsgraden wurde auch hier, gleich wie es aus der Fig. 5 nunmehr bei Anwendung der Methodik der Quellungsanisotropie hervorgeht, gefunden, daß die Orientierung hinter der nach der Kratky'schen Netztheorie berechneten zurückbleibt.

Es ist bemerkenswert, daß die hier ausschließlich mit Hilfe ganz einfacher Längen- und Dickenmessungen erhaltenen Resultate eine so gute Übereinstimmung mit denen der Röntgenuntersuchung ergeben. Jedenfalls scheint von einer Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Röntgen- und Quellungsmethodik, wie sie früher diskutiert wurde, keine Rede mehr zu sein.

In Anbetracht des Verlaufes der experimentellen Kurve in Fig. 5 und der Tatsache, daß die Netztheorie (II. Grenzfall) keinen höheren Dehnungsgrad als $v = 2$ zuläßt, scheint vorläufig die Vermutung nahezuliegen, daß der tatsächliche Deformationsmechanismus irgendein Mittelding zwischen dem ersten und dem zweiten Kratky-schen Grenzfall darstellt.

Das netzartige Verhalten nach dem II. Grenzfall scheint daher, in Erweiterung und Ergänzung zu unseren früheren Schlußfolgerungen, dennoch auch von einer dem I. Grenzfall entsprechenden Gleitung der Teilchen gegeneinander überlagert zu sein.

Die in dieser Beziehung äußerst auffallende Tatsache, daß der Quellungsgrad, bei dem gedehnt wird, dabei innerhalb sehr weiten Grenzen ($q = 11$ bis $q = 1$) keine Rolle zu spielen scheint, ist offenbar von besonderer Bedeutung und auf sie ist nun weiterhin ein erhöhtes Augenmerk zu lenken.

Es muß noch erwähnt werden, daß die in dieser Arbeit beschriebene Entdeckung einer eindeutigen, vom Quellengsgrad unabhängigen Beziehung zwischen dem als v_t definierten Dehnungsgrad und der Quellungsanisotropie ganz an Material gleicher Herstellungsweise gewonnen wurde, dessen erste Entstehung beim Spinnvorgang (Sol-Gelumwandlung), also unter gleichen Bedingungen und namentlich bei einem bestimmten Quellungsgrad, in Xanthogenatform stattfand. Es hat sich inzwischen schon gezeigt, daß sich neue Erscheinungen ergeben, wenn die Bedingungen, bei denen der isotrope Faden entsteht, stark variiert werden. Es wird darüber später zu berichten sein.

Zusammenfassung.

1. Der früher abgeleitete allgemeine Ausdruck für die theoretische Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Orientierungszustand wird korrigiert und seine numerische Auswertung für die beiden Kratky'schen Deformationsmodelle (I. Grenzfall: frei schwebende Teilchen, II. Grenzfall: netzartig miteinander verhängte Teilchen) neu gegeben. Das Ergebnis weicht von dem früheren quantitativ nur unwesentlich ab.

2. Es wird gezeigt, daß ein Vergleich der Theorie mit den experimentellen Werten der Quellungsanisotropie nur dann sinngemäß erfolgen kann, wenn letztere immer auf den ungequollenen Zustand als Grundzustand bezogen werden.

3. Die früher gefundene erhebliche Streuung der experimentellen Ergebnisse ist auf die Nichtbeachtung dieser Regel zurückzuführen. Werden dieselben richtig ausgewertet, so verschwindet die Streuung und werden gut definierte Quellungsanisotropie-Dehnungskurven (Q—v-Kuren) erhalten.

4. Wird die Dehnung bei verschiedenen Quellungsgraden vorgenommen, so findet man für jeden Quellungsgrad q eine andere Q—v-Kurve. Die Neigung der Kurven wächst mit steigendem q an.

5. Wird bei gequollenen Körpern der Dehnungsgrad in bestimmter Weise definiert, und zwar immer auf den entquollen gedachten Zustand bezogen, so fallen die Q—v-Kurven für sämtliche Quellungsgrade zu einer einzigen Kurve zusammen.

6. Mit Hilfe dieses, auf den ungequollenen Zustand bezogenen, Dehnungsgrades v_t ist daher eine eindeutige Interpretation sämtlicher Beobachtungen möglich und der an Hand der Quellungsanisotropie beurteilte Orientierungsverlauf ergibt sich dann, unabhängig vom Quellungsgrade beim Dehnen, als eine eindeutige Funktion von v_t. Diese Tatsache ist nur vereinbar mit einem mikroheterogenen Feinbau, wie ihn auch die Vorstellung des mizellaren Aufbaues verlangt.

7. Der Verlauf der Q—v_t-Kurve ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Röntgenuntersuchung trocken gedehnter Fäden. Sowohl hier wie dort findet man eine befriedigende, bis etwa zum Dehnungsgrad 1,8 gehende Übereinstimmung des Orientierungsverlaufes mit der Theorie des II. Kratky'schen Grenzfalles. Bei noch höheren Dehnungsgraden bleibt dann die experimentell ermittelte Orien-

tierung hinter der theoretischen erheblich zurück und nimmt einen Verlauf, der etwa in der Mitte zwischen der Theorie des I. und des II. Kratky-schen Grenzfalles liegt.

8. In Erweiterung früherer Schlußfolgerungen scheint daher das netzartige Verhalten der Zellulose bei der Dehnung dennoch auch von einer dem I. Grenzfall entsprechenden Gleitung der Teilchen gegeneinander überlagert zu sein.

9. Weitere polarisationsoptische und röntgenoptische Prüfungen dieser Zusammenhänge sind geplant.

* * *

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch Mittel aus dem „Hoogewerff-Fonds" unterstützt, wofür wir unseren aufrichtigsten Dank zum Ausdruck bringen möchten.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Über einige Quellungs- und Lösungsversuche von Kasein und Stärke in Formamid.

Von H. Erbring (Leipzig). (Eingegangen am 1. Mai 1939)

Formamid ist bekanntlich ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Stärke[1]). Kartoffelstärke gibt z. B. in diesem Lösungsmittel bei mäßiger Erwärmung hochviskose klare Lösungen, die sich beim Stehen nicht trüben. Das Lösungsvermögen des Formamids gegenüber Stärken ist damit erheblich besser als das von Wasser, worin die gleichen Stärken nach Erwärmung nur trübe, opaleszierende Lösungen liefern. Auch anderen Stoffen gegenüber erweist sich Formamid als gutes Lösungsmittel. So ergibt angequolllenes wie nichtangequollenes Labkasein in reinem und wasserhaltigem Formamid ohne Erwärmung gleichfalls nur wenig getrübte Lösungen. Auch in diesem Falle sind die Lösungen recht stabil, und das Kasein ist erst nach Zusatz größerer Wassermengen fällbar[2]).

In vorliegendem Falle interessierte neben der Löslichkeit in reinem Formamid insbesondere die Frage, in welcher Weise Quellung und Löslichkeit des Kaseins in Formamidwassergemischen sich verändern.

Die mitgeteilten Versuche stellen einen Ausschnitt aus einer größeren Versuchsreihe dar. Sie wurden folgendermaßen ausgeführt: 5 g Kasein wurden in Meßzylindern mit 100 ccm Flüssigkeit versetzt, gut umgeschüttelt und von Zeit zu Zeit das Sedimentvolumen abgelesen. Nach jeder Ablesung wurde von neuem gut durchgeschüttelt. Die Quellungsgrade sind bezogen auf das Sedimentvolum des Kaseins zu Beginn des Versuches. Die Ergebnisse beziehen sich auf Raumtemperatur.

Labkasein in Formamid-Wasser.

Das Labkasein wurde wie angegeben mit den Formamid-Wasser-Gemischen vermischt und der Quellungsverlauf während 5 Tagen verfolgt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I und Fig. 1 dargestellt.

Tabelle I. Labkasein in Formamid-Wasser.

Ansatz			Quellungsgrad (nach Stunden)						
Formamid ccm	Wasser ccm	Kasein g	1	3	5	24	48	72	120
100	—	5	2,0	2,95	3,6	6,2	7,5	9,0	10,5
95	5	5	2,7	5,0	6,2	8,4	10,2	L	—
75	25	5	3,4	6,6	10,4	L	—	—	—
55	45	5	3,5	6,6	9,8	L	—	—	—
35	65	5	3,2	4,5	5,0	5,2	5,1	—	—
15	85	5	2,6	3,0	3,1	3,0	3,2	3,2	—
—	100	5	2,4	2,7	2,7	2,7	2,7	—	—

L = Lösung.

[1]) Dissertation K. Frey (Zürich 1926); H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. d. Chemie **527**, 195 (1937).

[2]) Im Schrifttum findet man schon vor längerer Zeit einen Hinweis (J. Ostromysslensky, J. prak. Chem. **76**, 267 (1907), daß teilweise abgebaute Eiweißkörper wie insbesondere Albumosen und Pepton in Stoffen wie Formamid oder Azetamid ausgezeichnet löslich seien.

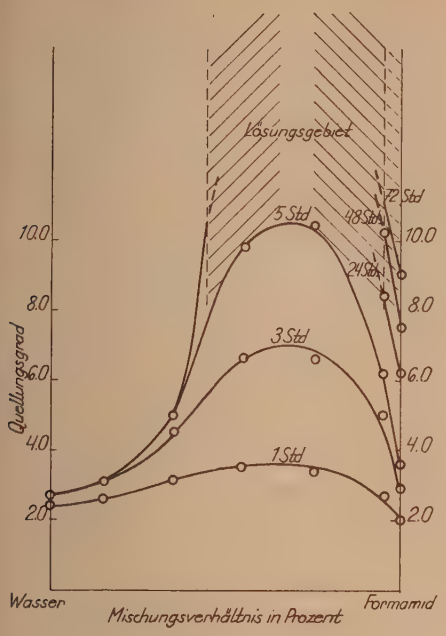


Fig. 1

Aus der graphischen Darstellung der Ergebnisse erkennt man, daß sowohl Geschwindigkeit wie Grad der Quellung je nach dem Formamid-Wasser-Verhältnis sich stark voneinander unterscheiden. Beide Größen zeigen ein Maximum bei einem mittleren Mischungsverhältnis beider Flüssigkeiten. Man beobachtet, wie dieses Maximum sich im Laufe der Zeit stark ausweitet und schließlich zur Lösung überführt. Das Lösungsgebiet erstreckt sich bis zu einer Formamidkonzentration von etwa 40—50 Proz. Diese Tatsache ist insofern interessant, als bevorzugte Lösungseigenschaften in mittleren Mischungsverhältnissen auch bei anderen Flüssigkeitspaaren durchaus bekannt sind (siehe z. B. Äthylalkohol-Wasser-Gemische oder auch Gemische zweier organischer Flüssigkeiten). Aus Tabelle und Diagramm folgt weiterhin, daß bereits bei einem Zusatz von 5 Proz. Wasser das Kasein sich innerhalb eines Tages vollständig auflöst. Dies entspricht der bekannten Erscheinung, daß vorgequollenes Kasein in einem geeigneten Lösungsmittel schneller in Lösung übergeht als nichtgequollenes in dem reinen Lösungsmittel. Trotzdem erhält man jedoch im vorliegenden Falle auch im reinen Formamid noch eine vollständige Auflösung des Kaseins, allerdings erst nach einer Einwirkungszeit von mehreren Tagen. Im Diagramm ist daher das Lösungsgebiet 100 bis 95 Proz. Formamid gestrichelt eingetragen.

Es sei nochmals betont, daß Quellungs- und Lösungstemperatur der mitgeteilten Versuche sich auf Raumtemperatur beziehen. Bei Erwärmung würde der Lösungsprozeß entsprechend schneller verlaufen.

Bei den Mischungsverhältnissen, bei denen nur Quellung und nicht Lösung eintritt, sind in den überstehenden Flüssigkeiten die in Lösung gegangenen Anteile gewichtsmäßig bestimmt und bei den Angaben für die Quellung berücksichtigt. Es handelte sich jedoch durchweg nur um sehr geringe Konzentrationen (im Maximum um 1 Proz. bei der dem Lösungsmittel am nächsten liegenden Formamidkonzentration), die vermutlich auf Verunreinigungen oder niedermolekulare Beimengungen des Kaseins zurückzuführen sind.

Labkasein in Formamid-Äthylalkohol.

Ersetzt man in dem Quellungsmedium Wasser durch Äthylalkohol, so verschiebt sich gemäß der stark dehydratisierenden bzw. entquellenden Wirkung des Äthylalkohols das Quellungsmaximum in Richtung hoher Formamidkonzentrationen. Das nach den ersten Reaktionszeiten noch vorhandene schwach ausgeprägte Maximum richtet sich bald auf, und die Quellungskonzentrationskurve nimmt eine S-förmige Gestalt an. Tabelle II und Fig. 2 zeigen diesen Verlauf.

Tabelle II. Labkasein in Formamid-Äthylalkohol.

Ansatz			Quellungsgrad (nach Stunden)			
Formamid ccm	Äthylalkohol ccm	Kasein g	1	5	24	48
100	—	5	2,6	3,6	6,2	7,5
95	5	5	2,8	3,6	6,1	7,5
75	25	5	2,8	3,5	4,7	6,9
55	45	5	1,7	2,0	3,0	3,7
35	65	5	1,5	1,6	1,9	2,0
15	85	5	1,2	1,3	1,3	1,3
—	100	5	1,1	1,1	1,1	1,1

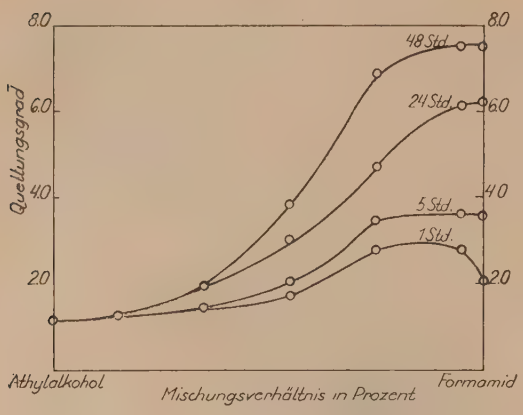


Fig. 2

Säurekasein in Formamid-Wasser.

Labkasein und Säurekasein unterscheiden sich bekanntlich neben ihrer verschiedenen Gewinnungsart auch in ihrer Struktur und insbesondere Löslichkeit. So löst sich letzteres z. B. vorzugsweise nur in alkalischen Medien, während Labkasein außer in Formamid auch noch in anderen organischen Flüssigkeiten löslich ist (wie Äthylenchlorhydrin u. a.). Zur Demonstrierung dieses unterschiedlichen Lösungsverhaltens sind in Formamid-Wasser-Gemischen auch Quellungsversuche mit Säurekasein durchgeführt worden. Die Ergebnisse, die in Tabelle III und Fig. 3 mitgeteilt sind, lassen während der ersten Zeit des Quellungsverlaufs noch deutlich die bevorzugte Lösungseigenschaft mittlerer Formamid-Wasser-Gemische erkennen. Es resultiert eine erhöhte Quellungsgeschwindigkeit in diesen Gemischen. Mit Fortschreiten der Quellungsdauer verschiebt sich das beobachtete Maximum zunächst in Richtung eines höheren Formamidgehalts der Lösung. Allmählich überwiegt jedoch die Quellung im reinen Formamid diejenige in den Flüssigkeitsgemischen. Das Maximum verschwindet zugunsten einer vom reinen Formamidwert abfallenden schwach S-förmig geneigten Kurve. Eine Auflösung des Säurekaseins wird jedoch nicht mehr erhalten.

Tabelle III. Säurekasein in Formamid-Wasser.

Ansatz			Quellungsgrad (nach Stunden)				
Formamid ccm	Wasser ccm	Kasein g	1	5	24	48	72
100	—	5	2,1	3,1	5,8	6,0	6,2
95	5	5	2,6	3,5	5,7	5,8	6,0
75	25	5	3,5	5,3	5,5	5,6	5,5
55	45	5	4,4	5,1	5,0	5,1	5,1
15	85	5	2,3	2,8	2,8	3,0	3,0
—	100	5	2,2	2,4	2,4	2,4	2,4

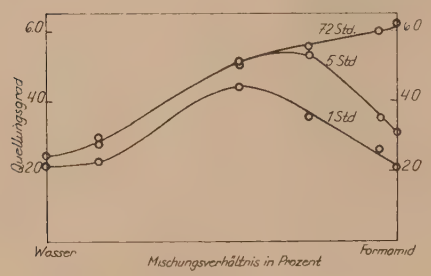


Fig. 3

Stärke in Formamid-Wasser.

Wie schon eingangs erwähnt, ist Formamid auch ein gutes Lösungsmittel für Stärke[3]). Man erhält in ihm klare hochviskose Lösungen mit typisch kolloiden Eigenschaften wie z. B. nichtproportionaler Anstieg des osmotischen Drucks mit der Konzentration. In Wasser ergeben nichtabgebaute Stärken nach Erhitzung hingegen nur instabile trübe Lösungen mit ebenfalls kolloiden Eigenschaften. Die verschiedene optische Beschaffenheit der Lösungen wie auch die der Lösungsgemische beider Flüssigkeiten wurden ermittelt mit Hilfe der Lichtdurchlässigkeit und Messung des Photostroms unter Verwendung einer ultrarot empfindlichen Photozelle. Es wurde die gleiche Versuchsanordnung benutzt, wie sie schon an anderer Stelle beschrieben ist[4]). Die Lösungen wurden sämtlich gleichmäßig 15 Minuten auf 75° erhitzt und am nachfolgenden Tage die Messung durchgeführt. Als Stärkeart diente Kartoffelstärke. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV und Fig. 4 mitgeteilt.

[3]) H. Staudinger und E. Husemann, loc. cit.
[4]) K. Hoffmann und H. A. Wannow, Kolloid-Z. **80**, 294 (1937).

Tabelle IV.
Stärke in Formamid-Wasser.

Ansatz			Licht-durch-lässigkeit
Formamid ccm	Wasser ccm	Stärke g	
100	—	5	100
95	5	5	59,9
75	25	5	35,7
55	45	5	22,1
25	75	5	9,5
—	100	5	3,4

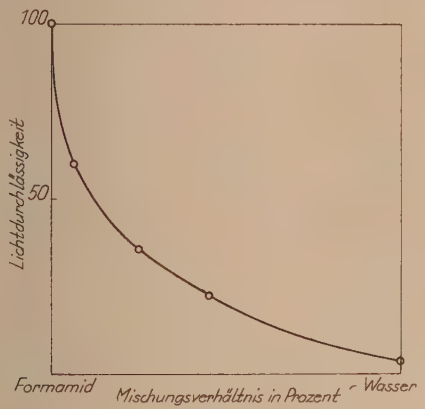


Fig. 4

Die Durchlässigkeit der Formamidlösung ist gleich 100 gesetzt, welcher Bezugswert einer nur um wenige Prozent geschwächten absoluten Durchlässigkeit entspricht. Die Lösung ist tatsächlich praktisch klar. Mit Erhöhung des Wassergehalts tritt eine ständig zunehmende Trübung der Lösung ein. In reinem Wasser erhalten wir eine Durchlässigkeit von nur 3,4. Die mitgeteilten Ergebnisse bringen somit den experimentellen Beweis für das höhere Lösungsvermögen des Formamids gegenüber Stärke im Vergleich zum Wasser. Es ist ersichtlich, daß man aus der optischen Verschiedenheit der einzelnen Lösungen auf einen unterschiedlichen Zustand der Stärketeilchen in Lösung schließen muß. Während in reinem Formamid eine besonders bevorzugte Solvatisierung der Stärketeilchen durch Formamidmoleküle stattfindet, treten in wässeriger Lösung einzelne Stärketeilchen untereinander zu größeren Komplexen zusammen, die weniger stark hydratisiert sind.

Die ausgesprochen gute Lösungseigenschaft des Formamids könnte in Verbindung gebracht werden mit seinem dielektrischen Verhalten. So ist es interessant, in diesem Zusammenhang darauf hinzuweisen, daß Formamid ausgezeichnet ist sowohl durch hohe Dielektrizitätskonstante wie hohes Dipolmoment

$$\left[\left(\varepsilon^{20°}_{73\,cm} = > 84^{5}); \ \mu = 3{,}2^{6})\right)\right].$$

Zusammenfassung.

1. Die Löslichkeit von Lab- und Säurekasein in Formamid sowie Formamid-Wasser-Gemischen wird untersucht. Labkasein ist sowohl in reinem Formamid als auch in Formamid-Wasser-Gemischen bis zu einer mittleren Konzentration löslich.

2. Die Quellungsgeschwindigkeit bei Labkasein ist am größten in einem mittleren Formamid-Wasser-Gemisch. Säurekasein ist in Formamid nur stark quellbar, jedoch nicht löslich.

3. Ersatz des Wassers durch Äthylalkohol bedingt mit zunehmendem Gehalt an diesem eine Abnahme der Quellungsgrade.

4. Stärke gibt in Formamid klare hochviskose Lösungen. In Wasser erhält man hingegen trübe Lösungen. Die Lichtdurchlässigkeiten der einzelnen Lösungen in den reinen Komponenten wie in Formamid-Wasser-Gemischen werden mit Hilfe einer Photozelle als Photoströme gemessen.

[5]) P. Walden, Z. physik. Chem. **46**, 103 (1903).
[6]) C. T. Zahn, Physik. Z. **33**, 525 (1932).

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Die Untersuchung von Zustandsänderungen der Milch mit Hilfe von Lichtdurchlässigkeitsmessungen.

Von H. A. Wannow (Leipzig). (Eingegangen am 23. April 1939)

1. In den vorhergehenden Mitteilungen[1]) ist eine Apparatur beschrieben worden, die mit einer ultrarotempfindlichen Photozelle ausgerüstet ist. An Hand einiger Beispiele wurde gezeigt, daß diese Apparatur nicht nur gestattet, mit Hilfe von Lichtdurchlässigkeitsmessungen die Koagulation von verdünnten und hochkonzentrierten Solen quantitativ zu erfassen, sondern auch andere Zustandsänderungen, wie Umladung und Dissolution. Die genannten Arbeiten beschränken sich jedoch auf ausgesprochen lyophobe Sole wie

[1]) H. A. Wannow und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **80**, 294 (1937); H. A. Wannow, Kolloid-Z. **85**, 332 (1938).

As_2S_3- und Mastix-Sole. In vorliegender Arbeit soll gezeigt werden, daß mit Hilfe von Durchlässigkeitsmessungen die Zustandsänderung auch von anderen, darunter auch kompliziert zusammengesetzten Systemen verfolgt werden kann.

Als Beispiel wurde Kuhmilch gewählt. Vollmilch stellt bekanntlich eine außerordentlich undurchsichtige Flüssigkeit dar, und es war schon aus diesem Grunde von Interesse, die Leistungsfähigkeit der neuen Apparatur auch an unverdünnter Vollmilch zu erproben. Außerdem ruft bekanntlich jede Verdünnung der Milch, ähnlich wie bei anderen physiologischen Flüssigkeiten (z. B. Blut), Änderungen hervor, die nur schwer zu übersehen sind. So wird u. a. durch Wasserzusätze der Lösungszustand der Globuline und das Donnan'sche Gleichgewicht der Verteilung der Ionen innerhalb und außerhalb der Mizellen geändert.

2. Es wurden folgende Zustandsänderungen der Milch mit Hilfe der Durchlässigkeitsmessungen untersucht:

a) Vollmilch (1:10 verdünnt) bei Zusatz von HCl,
b) Magermilch (1:10 verdünnt) bei Zusatz von HCl,
c) Magermilch (unverdünnt) bei Zusatz von HCl,
d) Spontansäuerung von Vollmilch (unverdünnt),
e) Yoghurtbildung aus Vollmilch (unverdünnt),
f) Vollmilch (unverdünnt) bei Zusatz von Lab.

Als Vollmilch diente eine nichtpasteurisierte Kuhmilch (Markenmilch) und als Magermilch ein handelsübliches Produkt. Die p_H-Messungen bei Voll- und Magermilch bei Zusatz von HCl wurden elektrometrisch mit der Chinhydronelektrode durchgeführt. Auf die Genauigkeit der p_H-Werte dürfen wegen des Eiweißgehaltes nicht große Ansprüche gestellt werden.

a) Vollmilch (1:10 verdünnt) + HCl.

Tabelle I gibt die Meßergebnisse an Vollmilch (verdünnt auf 1:10) bei Zusatz von HCl wieder.

Tabelle I. Vollmilch (1:10 verdünnt) + HCl.

m_k	Durchlässigkeit 2 Minuten	5 Minuten
0,0002	0,95	0,95
0,0010	0,95	0,97
0,0020	0,87	0,90
0,0022	0,77	0,77
0,0024	flockt sofort	
0,0030	(p_H = 5,4—4,4)	
0,0032		
0,0034	0,92	0,92
0,0040	1,07	1,07
0,0050	1,05	1,05
0,01	1,15	1,15
0,02	1,17	1,17
0,03	1,17	1,17

In Fig. 1 sind die Meßergebnisse graphisch eingetragen. Wir sehen, daß die Durchlässigkeit bei steigender HCl-Konzentration zunächst annähernd konstant bleibt, dann steil abfällt. Schließlich wird Gerinnung der Milch beobachtet. Bei noch höheren HCl-Konzentrationen wird das Instabilitätsgebiet durchschritten und es tritt bemerkenswerterweise Aufhellung ein. Die Durchlässigkeiten erreichen bei größeren HCl-Konzentrationen Werte, welche höher sind als die der reinen Milch. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einer Dissolution von bestimmten Eiweißfraktionen zu tun, wobei allerdings die kurze Einwirkungszeit (5 Minuten) auffällig erscheint. Das Instabilitätsgebiet liegt im p_H-Bereich 4,4 bis 5,4, also in der isoelektrischen Zone vieler Eiweißkörper.

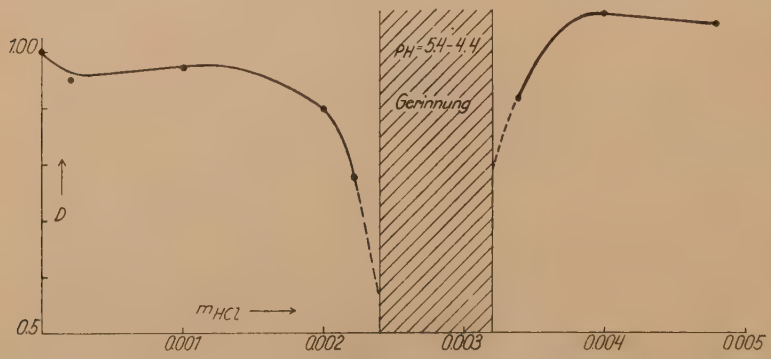


Fig. 1. Vollmilch (1:10) + HCl.

b) Magermilch (1:10 verdünnt) + HCl.

Tabelle II und Fig. 2 zeigen die Versuchsergebnisse an Magermilch, die mit dest. Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt wurde. Die Durchlässigkeitskurve gleicht in ihrem allgemeinen Verlauf der bei Vollmilch erhaltenen. Auch das Instabilitätsgebiet befindet sich bei den annähernd gleichen m_{HCl}-

und p_H-Werten (Vollmilch: $m_{HCl} = 0{,}0024$—$0{,}0032$; $p_H = 5{,}4$—$4{,}5$. Magermilch: $m_{HCl} = 0{,}0024$—$0{,}0035$; $p_H = 5{,}3$—$4{,}1$.) Nur ist die Aufhellung bei größeren HCl-Konzentrationen nicht nur stärker als bei Vollmilch, sondern erreicht auch auffällig große Durchlässigkeitswerte. Bei subjektiver Betrachtung wird Magermilch bei derart großen HCl-Konzentrationen fast wasserklar.

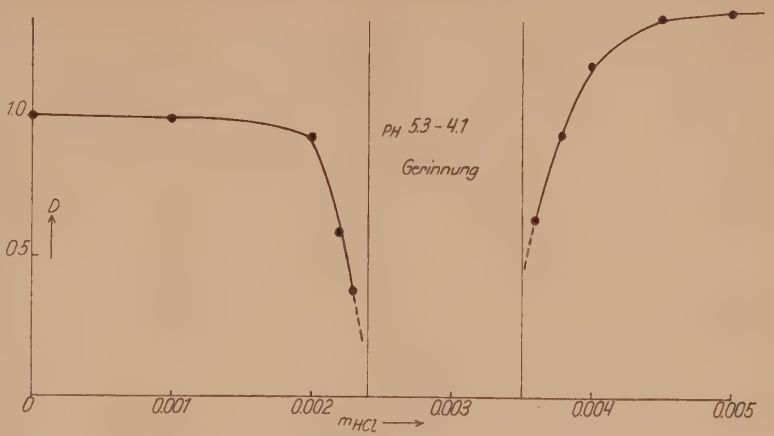


Fig. 2. Magermilch (1:10) + HCl.

Tabelle II. Magermilch (1:10 verdünnt) + HCl.

m_k	Durchlässigkeit 2 Minuten	5 Minuten
0,001	0,995	0,995
0,002	0,945	0,930
0,0022	0,955	0,590
0,0023	0,42	0,379
0,0024	flockt sofort	
0,0035	($p_H = 5{,}3$—$4{,}1$)	
0,0036	0,650	0,634
0,0038	0,934	0,934
0,0040	1,180	1,185
0,0045	1,360	1,360
0,0050	1,375	1,375

Tabelle III. Magermilch (unverdünnt) + HCl.

m_k	Durchlässigkeit 2 Minuten	5 Minuten
0,0010	0,980	0,970
0,0020	0,926	0,926
0,0030	0,935	0,935
0,0040	0,914	0,914
0,010	0,935	0,945
0,014	0,814	0,890
0,016	0,352	0,506
0,018	0,176	0,198
0,0185	0,187	0,198
0,019	flockt sofort	
0,041	($p_H = 5{,}3$—$3{,}7$)	
0,042	1,29	1,29
0,050	völlig klar	

c) Magermilch (unverdünnt) + HCl.

In Tabelle III und Fig. 3 sind die Versuchsresultate eingetragen, die bei der Koagulation von unverdünnter Magermilch erhalten wurden. Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß das Instabilitätsgebiet der unverdünnten Magermilch bei einer etwa 10mal höheren HCl-Konzentration zu liegen kommt als bei der verdünnten Magermilch. Dies ist verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß die verdünnte Magermilch den zehnten Teil der Pufferkapazität

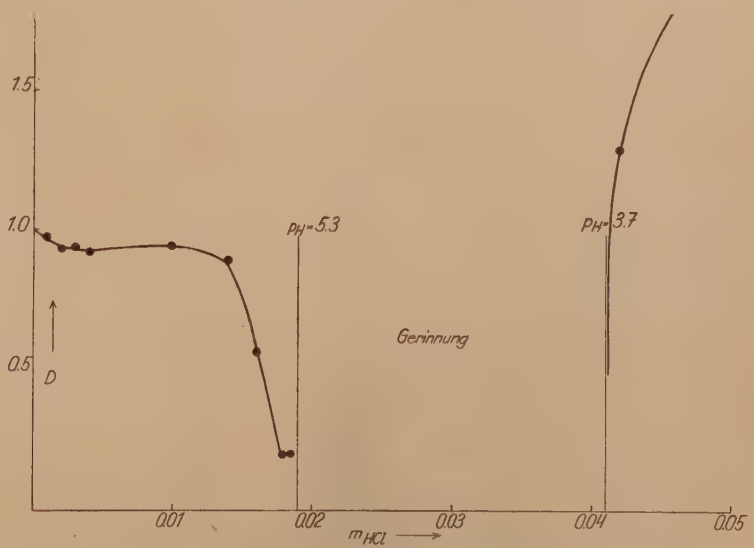


Fig. 3. Unverdünnte Magermilch + HCl.

der unverdünnten Magermilch besitzt. Die Flokkungszone liegt bei der unverdünnten Magermilch im p_H-Bereich 5,3—3,7. Die kleinen Abweichungen der p_H-Werte sind wahrscheinlich auf eine fehlerhafte Potentialeinstellung der Chinhydronelekrode (Eiweißfehler) zurückzuführen, welche sich bei hohen Eiweißkonzentrationen stärker bemerkbar machen wird.

d) Spontansäuerung von Vollmilch (unverdünnt).

Obwohl unverdünnte Vollmilch eine außerordentlich trübe Flüssigkeit darstellt, konnten die Durchlässigkeitsmessungen mit verhältnismäßig dicken Küvetten (Schichtdicke = 6 mm) durchgeführt werden, ein Beweis für die Leistungsfähigkeit der Apparatur.

Als erstes Beispiel wurde die Änderung der Lichtdurchlässigkeit bei der spontanen Säuerung von Vollmilch untersucht. Um die Säuerung zu beschleunigen, wurde die Milch im Thermostaten auf 35° erwärmt gehalten. An entnommenen Proben wurde von Zeit zu Zeit sowohl die Durchlässigkeit als auch die Titrationsazidität (ccm 0,1 n NaOH auf 25 ccm Milch, Indikator: Phenolphtalein) bestimmt.

Tabelle IV enthält die Versuchsergebnisse, welche durch Fig. 4 veranschaulicht werden. Auf der unteren Figurenhälfte ist als Ordinate die Durchlässigkeit aufgetragen und auf der oberen Figurenhälfte die Titrationsazidität. Aus den beiden Kurven geht hervor, daß in den ersten Stunden die Titrationsazidität nur wenig ansteigt und daß die Durchlässigkeit den konstanten Wert der ungesäuerten Milch behält. Eine starke Zunahme der Azidität tritt erst nach 4 Stunden ein und parallel damit wird ein starkes Abfallen der Durchlässigkeit beobachtet. Nach etwa 8 Stunden hat die Durchlässigkeit einen Minimalwert erreicht (ca. 55 Proz. der ungesäuerten Milch). Bei noch längeren Versuchsdauern beobachtet man ein Ansteigen der Durchlässigkeit.

Tabelle IV. Änderung der Durchlässigkeit und Titrationsazidität bei der Spontansäuerung von Vollmilch.

Stunden	Titrationsazidität	Durchlässigkeit
0	6,0	1,000
4	8,2	1,000
5	10,7	0,959
6	13,6	0,882
7	16,0	0,705
8	18,2	0,640
9	18,5	0,676

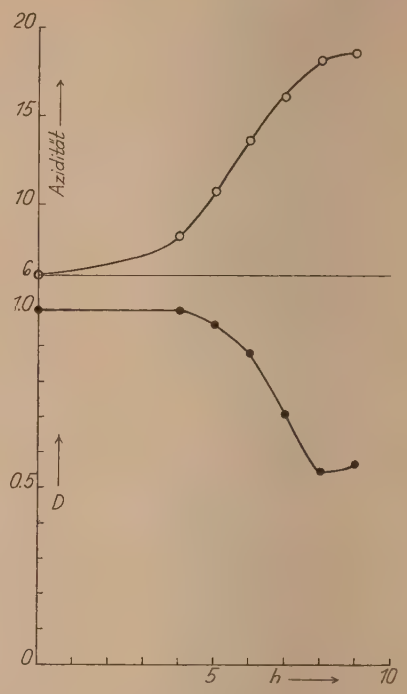


Fig. 4. Spontansäuerung von Vollmilch.

Diese Erscheinung beruht darauf, daß die homogen erstarrte Milch beim Umfüllen in die Meßküvette sich in ein inhomogenes Gemisch von Flocken und Molken zerteilt.

e) Yoghurtbildung aus Vollmilch.

Einen ähnlichen Verlauf der Titrationsazidität- und Durchlässigkeitskurve wie bei der oben besprochenen Spontansäuerung beobachtet man bei der Umwandlung von Milch in Yoghurt. Die Arbeitsweise war die gleiche wie die bei der Untersuchung der Spontansäuerung, nur wurde die Milch mit 0,5 Proz. käuflichem Yoghurt versetzt und im Thermostaten auf 45° erwärmt.

Aus den Versuchsergebnissen in Tabelle V und Fig. 5 geht hervor, daß wie bei der Spontansäuerung die Azidität zunächst nur langsam, dann steil ansteigt und daß die Durchlässigkeitskurve annähernd antibat verläuft. Auffällig ist, daß die Gerinnung der Milch bei beiden Beispielen bei annähernd der gleichen Titrationsazidität einsetzt (ca. 8). Weiterhin ist bemerkenswert, daß die Änderung der Azidität und der Durchlässigkeit in der Zeiteinheit bei der Umwandlung von Milch in Yoghurt wesentlich größer ist als bei der Spontansäuerung.

Tabelle V. Änderung der Durchlässigkeit und Titrationsazidität bei der Herstellung von Yoghurt aus Vollmilch.

Stunden	Titrationsazidität	Durchlässigkeit
0	4,85	1,000
1	5,50	1,000
1,5	5,90	1,000
2	6,0	1,000
2,5	6,4	1,000
3	6,9	1,000
4	8,9	0,990
4,5	12,0	0,950
5	16,4	0,547
5,5	18,0	0,746*)

*) Flocken.

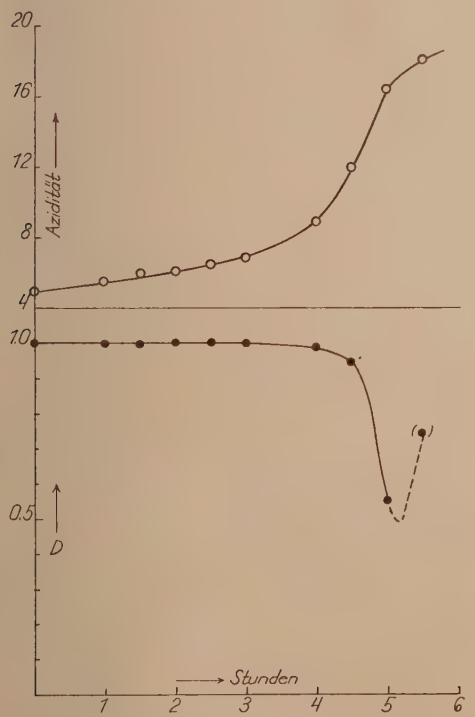


Fig. 5. Yoghurtbildung aus Vollmilch.

d) Vollmilch + Lab.

Als letztes Beispiel wurde die Zustandsänderung von Milch beim Zusatz von Lab untersucht. 25 ccm Milch wurden in der Meßküvette auf 35° erwärmt und mit verschiedenen Mengen Lab versetzt. Das für die Untersuchungen verwendete Lab lag als Extrakt (1:10000) vor und wurde mit dest. Wasser im Verhältnis 1:40 verdünnt. Die hinzugegebenen variierenden Labextraktmengen wurden mit Wasser stets auf 2 ccm ergänzt. Während der Messung befand sich die Meßküvette in einer zweiten Küvette, die an einen Ultrathermostaten nach Höppler angeschlossen war, um die Temperatur auf 35° konstant zu halten.

Tabelle VI. Vollmilch + Lab.

ccm Lab 1:250	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00
in Min.	D	D	D	D	D
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
2	1,000	1,000	1,000	1,000	0,944
4	1,000	—	—	0,912	0,795
5	1,000	1,000	1,000	0,835	0,761
7	1,000	0,995	—	0,780	0,739
10	1,000	0,997	?	0,736	0,705
13	1,000	0,950	0,770	0,704	0,670
16	1,000	0,870	0,735	0,681	0,659
19	1,000	0,812	0,712	0,681	0,654
22	1,000	0,766	0,700	0,681	—

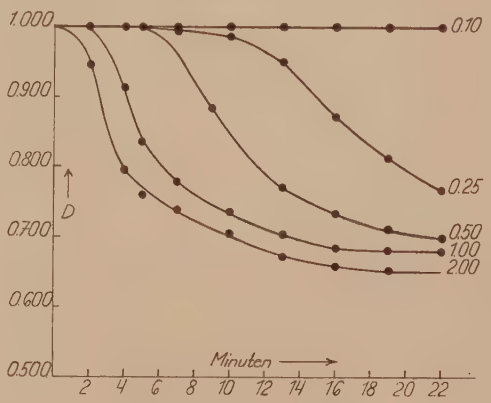


Fig. 6. Vollmilch + Lab.

Tabelle VI und Fig. 6 enthält die Versuchsresultate. Als Ordinate in Fig. 6 ist die Durchlässigkeit aufgetragen und als Abszisse die Einwirkungszeit des Labs in Minuten. Rechts neben den Kurven der Fig. 6 sind die Anzahl der ccm Labextrakt, die zu den 25 ccm Milch hinzugegeben wurden, angegeben. Wir sehen, daß bei sehr geringen Labmengen keine Änderung der Durchlässigkeit eintritt. Bei steigender Labkonzentration bemerken wir stärker zur Abszisse gekrümmte Kurven. Bemerkenswert ist, daß die Kurven einen autokatakinetischen Verlauf besitzen. Die „Anlaßzeit" wird aber um so kleiner je größer die Labkonzentration ist.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe von Lichtdurchlässigkeitsmessungen werden die Zustandsänderungen von verdünnter und unverdünnter Voll- und Magermilch

untersucht, die bei Zusatz von HCl und Lab, ferner bei Spontansäuerung und endlich bei Umwandlung in Yoghurt auftreten.

* * *

Herrn Professor Dr. Wo. Ostwald danke ich für seine Anregungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich zu Dank verpflichtet für die Gewährung eines Stipendiums und für apparative Hilfsmittel.

Über die Rolle des Wassers in der Metabolie der Glukose.

Von Joseph L. Donnelly, Fort Thomas (Kentucky).[1, 2])

(Eingegangen am 13. Februar 1939)

Die Gleichungen, die die Bildung von Glykogen und die Umwandlung von Glykogen in Glukose beschreiben, können in dem folgenden Gleichgewicht zusammengefaßt werden:

$$n\,C_6H_{12}O_6 \rightleftarrows (C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O.$$

Es ist lange bekannt gewesen, daß die Hydrolyse von Glykogen in vivo und in vitro durch Säure beschleunigt und durch Alkali verlangsamt wird, und eine Betrachtung obiger Gleichung zeigt, daß die Hydrolyse auch zunehmen muß, wenn die Konzentration des Wassers zunimmt, und daß sie abnehmen muß, wenn die Konzentration des Wassers ab- oder die der Glukose in der Reaktionsmischung zunimmt. Die Arbeiten von Croft Hill und von V. Henri zeigen, daß solche Reaktionen unter diesen Bedingungen tatsächlich reversibel sind[3]).

Die Wichtigkeit des Wassers für die Struktur und die Reaktionen hydrophiler Kolloidsysteme und des Protoplasmas ist schon lange von Martin H. Fischer nachdrücklich betont worden. Er zeigte, daß das Wasser z. B. in einer Gelatinelösung freies und funktionelles Wasser ist, analog dem Wasser im Blute und in den Sekreten, während, nachdem die Mischung erstarrte, das Wasser vorwiegend inaktives, fixiertes Hydratwasser, entsprechend dem in den tierischen Geweben ist. Er sagte, daß die für die wässerigen Phasen eines tierischen Organismus charakteristischen Reaktionen verdauender und analysierender Art seien, während die der wasserärmeren Teile, der Gewebe, synthetischer Art sind. Des weiteren zeigte er, daß das in einem Gewebe enthaltene Wasser labil ist und sich direkt mit dem Säuregehalt des Gewebes und umgekehrt mit der in dem Medium, mit dem es in Berührung steht, enthaltenen Konzentration an Salz oder Zucker ändert[4]).

Die verringerte Fähigkeit eines Gewebes, aus einer Zucker- oder Salzlösung Wasser aufzunehmen, rührt nach Fischer davon her, daß ein Teil des Wassers durch seine Vereinigung mit dem gelösten Stoff inaktiviert wird. Wenn die Auflösung von Zucker in Wasser auf eine Fixierung eines Teils des Wassers hinausläuft, so müßten wir den Verlust an funktionellem Wasser nachweisen können, indem wir zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse abnimmt, wenn Zucker zugesetzt wird. Da es viele Beweise gibt, daß Zucker das Wasser in seiner hydrolysierenden Wirkung herabsetzt, unternahmen wir nach Fischer's Anregung selbst eine Reihe von Untersuchungen, um dies quantitativ zu prüfen[5]). Wir fanden, daß die Hydrolyse von Methylazetat gehemmt wird, wenn der Reaktionsmischung Zucker zugesetzt wird, und daß der Grad der Hemmung von der Menge der zugesetzten Glukose abhängig ist[6]).

Fischer nahm an, daß die bei diabetischen Patienten beobachtbare trockene Haut dadurch hervorgerufen ist, daß die Körperflüssigkeit durch die Glukose des Blutes fixiert wird. Daß tatsächlich eine Änderung in der Hydratisierung von Blut und Geweben durch eine Änderung des Blutzuckers auftritt, wird durch die ähnlichen aber vorübergehenden Effekte erwiesen, die auf eine Injektion von genügend Glukose zur Hervorrufung von Hyperglykämie folgen. Keith hat eine meßbare Wasserverarmung hervorgerufen als Folge von intravenösen Glukose-

[1]) Übersetzt von W. Mischke (Leipzig).

[2]) Diese Studien entwickelten sich aus Untersuchungen, die mit Unterstützung des „Committee on Scientific Research of the American Medical Association" durchgeführt wurden.

[3]) C. Hill, Trans. Chem. Soc. **73**, 634 (1898); **83**, 578 (1903); V. Henri, C. R. Acad. Sci. **133**, 891 (1901).

[4]) M. H. Fischer und M. O. Hooker, Die lyophilen Kolloide (Dresden und Leipzig 1935; Chas. Thomas, Baltimore 1933), 231ff.; M. H. Fischer, Oedema and Nephriths (New York 1921), 3. Auflage, 52 ff., 151 und 357.

[5]) J. L. Donnelly, Kolloid-Z. **38**, 165 (1926).

[6]) Eine Änderung in der Geschwindigkeit von hydrolytischen Reaktionen nach Zusatz von Salzen wurde 1907 von H. C. Jones in der Veröffentlichung Nr. 60 der „Carnegie Institution of Washington" berichtet. Wie Rüdorff, der 1861 das abnorme Verhalten konzentrierter Elektrolytlösungen untersuchte, nahm er an, daß sich der gelöste Stoff mit einem Teil des Lösungsmittels vereinigte. In seinen „Selected Topics of Colloid Chemistry", Ithica, N. Y., 1937) diskutierte R. Gortner zehn verschiedene Methoden, die benutzt wurden, um den Zustand des Wassers in hydrophilen Kolloidsystemen zu studieren.

einspritzungen, und Haldane hat gezeigt, daß die Hypoglykämie, die auf den Gebrauch von Insulin folgt, von einer Zunahme des Blutvolumens und einer Verdünnung des Blutes begleitet wird[7]). Daß die Wasserverarmung und die herabgesetzte Sekretion von Urin infolge der Fixierung des Wassers aus dem Blut durch Glukose schließlich zu einer Dehydratation der Gewebe, zu einer Verdünnung des Blutes und zu Diurese führt, wurde von G. Fisher und M. Wishart gezeigt[8]).

Wenn ein Überschuß an Zucker das Wasser im Blut weniger fähig macht, seine hydrolytische Wirkung auszuüben, so haben wir bei Hyperglykämie eine Bedingung, die eine Verschiebung des Gleichgewichtes Glukose $\rightleftarrows$ Glykogen nach der Seite der Glykogenbildung bewirkt, und in ähnlicher Weise fanden Croft Hill und Henri eine Umkehrung der Hydrolyse von Polysacchariden. Anderseits müßte bei einer Zunahme des funktionellen Wassers bei niedrigem Blutzuckergehalt das Gleichgewicht sich zugunsten der Glukosebildung auf Kosten des Gewebsglykogens verschieben, sobald Hypoglykämie auftritt. Mit anderen Worten, wir müßten finden, daß ein Überschuß an Zucker selbst seine Umsetzung beschleunigt und daß auf eine Hyperglykämie Hypoglykämie folgt, eine Zunahme der Zuckertoleranz und der Ablagerung von Leberglykogen, während auf Hypoglykämie Hyperglykämie und eine Abnahme des Leberglykogens folgt.

Wir finden zahlreiche Beweise, daß die Umsetzung der Glukose von der Konzentration des Zuckers im Blut abhängt. Schon 1913 berichtete Bang, daß bei fortwährender intravenöser Injektion von Glukose der Blutzuckergehalt rasch bis zu einem Maximum anstieg und dann abfiel, und zwar trotzdem die Zuckerinjektionen in gleichem Maße fortgesetzt wurden. Foster fand, daß eine zweite Dosis von Glukose, die verabreicht wurde, während der Blutzuckergehalt im Verlauf der zweiten Stunde des Zuckertoleranztestes abfiel, entweder keine oder aber nur eine geringere Zunahme im Blutzuckergehalt hervorruft als die erste Dosis. Die anregende Wirkung eines hohen Blutzuckergehaltes auf die Umsetzung der Glukose zeigt sich ebenfalls, wenn man den Unterschied in der Zuckerkonzentration von Arterien- und Venenblut während des Glukosetoleranztestes verfolgt. Die Hypoglykämie, die auf eine alimentäre Steigerung des Blutzuckers und nach dem Glukosetoleranztest folgt, ist von einer Reihe von Forschern beobachtet worden[9]), und wir haben häufig eine deutliche Hypoglykämie bemerkt nach subkutanen Einspritzungen von Zuckerlösungen bei Tieren, die dadurch hyperglykämisch gemacht wurden, daß wir ihnen azidifizierende Nahrung und intravenöse Einspritzungen von Säuren verabreichten.

Es ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß die hypoglykämische Reaktion auf Hyperglykämie hervorgerufen wird durch eine kompensatorische Zunahme der Insulinsekretion. Obwohl dies zweifellos richtig ist, so zeigt uns doch die erhöhte Toleranz für Zucker bei Tieren, denen die Pankreas genommen wurde, und bei stark kohlehydrathaltiger Diät, daß dies ebensogut andere Ursachen haben kann. Denn Soskin und Mirsky und ihre Mitarbeiter haben gezeigt, daß sowohl bei den normalen Hunden, als auch bei denen ohne Pankreas die Geschwindigkeit der Dextroseumsetzung sich mit dem Blutzuckerspiegel ändert, und daß die Hunde ohne Pankreas mit ihrem im allgemeinen höheren Blutzuckerspiegel ebensoviel oder mehr Kohlehydrat umsetzen können als ein normaler Hund mit seinem normalen Blutzuckerspiegel. Die Anregung der Kohlehydratumsetzung durch Glukose bei Tieren ohne Pankreas wurde bei Studien über die Beziehungen zwischen der Kohlehydratgabe und der Insulinwirksamkeit beobachtet. So hat Allen gezeigt, daß pankreaslose Hunde, die eine konstante Dosierung Insulin erhielten, mehr Zucker pro Insulineinheit umsetzen konnten bei hoher Zuckergabe als bei niedriger[10]).

Daß der Blutzucker das Gleichgewicht zwischen der Glykogenbildung und der Glykogenhydrolyse beeinflußt, wird auch durch die Untersuchungen von C. T. und G. T. Cori bewiesen. Sie zeigten, daß die Konzentration an Blutzucker, ganz gleichgültig, ob sie durch Injektion von Glukose allein oder zusammen mit Adrenalin oder Insulin hervorgerufen wurde, die Größe war, die die Glykogenmenge in der Leber beeinflußt. Daß die Glykogenablagerung auch von einer Dehydratation der Gewebe begleitet ist, findet man in den Untersuchungen von Fisher und Wishart, sowie auch in denen von A. Gigon. Sie fanden, daß bei Hunden nach der Verfütterung von Glukose der Zeitabschnitt der stärksten Glykogenablagerung mit demjenigen zusammenfiel, wo die größte Urinmenge auftrat. In Übereinstimmung hiermit berichtet Page, daß die hypo-

[7]) N. M. Keith, Amer. J. Physiol. **68**, 80 (1924); J. B. S. Haldane u. a., J. Physiol. **59**, 193 (1924).

[8]) G. Fisher und M. Wishart, J. Biol. Chem. **13**, 49 (1912/13).

[9]) J. Bang, Der Blutzucker (Wiesbaden 1913); G. L. Foster, J. Biol. Chem. **55**, 291, 303 (1923).

[10]) S. Soskin und R. Levine, Amer. J. Physiol. **120**, 761 (1937); S. Soskin, I. A. Mirsky, L. Zimmerman und R. Heller, ibid. **114**, 648 (1936); F. M. J. Allen, Metabolic Res. **3**, 61 (1923).

glykämische Reaktion auf Insulin von Diurese begleitet sei[11]).

Alle diese Untersuchungen, zusammen mit denen von Chaikoff und Kaplan, die zeigten, daß der prozentuale Wassergehalt in der Leber im selben Maße abnimmt, wie der prozentuale Gehalt an Glykogen und Fett zunimmt, und von Andrews, der zeigte, daß nach dem Gebrauch von Insulin bei wasserarm gemachten Tieren ein stärkerer und längerer Abfall des Blutzuckers auftrat als bei Tieren, deren Blut vorher mit Wasser verdünnt wurde[12]), stützen unsere Beweisführung, daß Wasser die Umsetzung des Zuckers bestimmt, indem es das Gleichgewicht zwischen Glukose und Glykogen (dem Anhydrid) verschiebt. Wenn der Bruchteil des Gesamtwassers, der der hydrolytischen Wirkung fähig ist, sich mit der Zuckermenge im Blut ändert, so müßten wir finden, daß auf Hypoglykämie und Wasserreichtum, die letzten Endes aus einem hohen Blutzucker resultieren, wiederum Hyperglykämie folgt, da das verdünnte Blut mehr und mehr Wasser an die Gewebe abgibt und deren Glykogen hydrolysiert. Die Untersuchungen von Scott und Dotti und von Somogyi zeigen uns, daß auf Hypoglykämie Hyperglykämie folgt sowohl bei normalen als auch bei diabetischen Individuen. So wurde gefunden, daß auf die nach dem Zuckertoleranztest eintretende Hypoglykämie eine hyperglykämische Periode folgte; und bei einigen der von Somogyi veröffentlichten Kurven sehen wir abwechselnde Wellen von Hyperglykämie und Hypoglykämie, bevor sich der schwankende Blutzuckerspiegel endgültig einstellt. Dies stellt mehr als eine zufällige Beziehung dar, denn die Kurven waren nicht nur reproduzierbar, sondern die Hyperglykämie trat auch ein unabhängig davon, auf welche Weise die vorangehende Hypoglykämie hervorgerufen wurde. Es ist nach der Injektion von kleinen Dosen Insulin in Versuchstiere beobachtet worden und Traub hat auch berichtet, daß auf Hyperglykämie, Glukosurie und Ketosis eine plötzliche und starke Erniedrigung des Blutzuckers bei diabetischen Patienten folgt[13]).

[11]) C. F. Cori und G. T. Cori, J. Biol. Chem. **85**, 275 (1929); I. H. Page, J. Lab. Clin. Med. **8**, 22 (1923).

[12]) I. L. Chaikoff und A. Kaplan, J. Biol. Chem. **116**, 663 (1936); E. Andrews, Arch. Int. Med. **38**, 136 (1926).

[13]) E. L. Scott und L. B. Dotti, Arch. Int. Med. **50**, 511 (1932); M. Somogyi, Proc. Soc. exper. Biol. Med. **38**, 51 (1938); D. S. Traub, Ky. Med. J. **36**, 267 (1938).

Wir werden nun sehen, daß die Änderungen in der Fähigkeit, Glykogen zu bilden und Zucker umzusetzen, die jede Änderung in der Gesamtazidität eines Organismus begleiten, desgleichen von einer Änderung der Wassermengen, die durch dessen Gewebe festgehalten werden, begleitet werden. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Unterschiede im chemischen Verhalten von Glukose und Glykogen in Säure und Alkali in vivo verdoppelt werden, und daß die Hydrolyse von Gewebsglykogen und Hyperglykämie immer eintreten, sobald die Gesamtazidität eines Organismus zunimmt, während eine Zunahme der Gesamtalkalität stets von einer erhöhten Fähigkeit, Glukose umzusetzen, begleitet wird. Daß das Wasser der Gewebe zunimmt, wenn die Gesamtazidität steigt, und abnimmt, wenn die Gesamtalkalität zunimmt, wurde durch die Untersuchungen von Fischer über die Absorption und Sekretion von Wasser unter diesen Bedingungen bewiesen. Daß diese Änderungen unabhängig von der Pankreaswirksamkeit stattfinden, kann man daraus ersehen, daß sie sowohl bei pankreaslosen Tieren als auch in benetzten isolierten Geweben auftreten[19]). Während diese Unterschiede in der Umsetzung von Zucker bei Abwesenheit der Pankreas auftreten, hoffen wir in künftigen Untersuchungen zu beweisen, daß die pankreatische Sekretion in gleicher Weise abnimmt, wenn wir die Azidität erhöhen, und zunimmt, wenn die Gesamtalkalität steigt.

Zusammenfassung.

Wir finden also zahlreiche Beweise, die zeigen, daß das Gleichgewicht zwischen Glukose und Glykogen sich mit der Menge des funktionellen Wassers im Blut und in den Geweben ändert. Bei dieser dynamischen Annahme sehen wir, wie große Schwankungen in der Fähigkeit, Kohlehydrate umzusetzen, und welche zeitweiligen Zustände der Diabetes möglich sind, und wie eine verlängerte, verstärkte Toleranz für Zucker auf die normale Ausgleichung einer Azidose und einen abnormen Blutzucker folgen kann. Des weiteren sehen wir, wie ein Individuum in großem Maße die Fähigkeit, Kohlehydrat umzusetzen, verlieren kann, ohne grobe pathologische Veränderungen in den Geweben zu zeigen; denn eine abnorme Hydratation tritt nicht in Erscheinung, nachdem die Gewebe durch die gewöhnlichen Methoden der Fixierung und Beizung dehydratisiert wurden.

[19]) J. R. Murlin, J. Biol. Chem. **27**, 481 (1916); R. Wilenko, Biochem. Z. **59**, 173 (1913).

Referate.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Mitchell, J. S., E. K. Rideal und J. H. Schulman, **Wirkung von Spuren von Metallionen auf Einschichten.** (Nature [London] **139**, 625, 1937.)

Die von W. D. Harkins und R. J. Myers (ebenda 367)) beschriebenen Wirkungen zeigen sich noch auffallender dann, wenn Lichtwirkungen hinzukommen. Die photochemische Hydrolyse einer einmolekularen Lage von Stearinanilid auf 5 n H_2SO_4 verläuft so rasch wegen der Anwesenheit von Fe-Spuren. KCN inaktiviert dieses. α-Hydroxystearinsäure wird auch für längere Lichtwellen empfindlich, wenn in 500 ccm der darunter liegenden n/100 H_2SO_4 3 γ Ni enthalten sind. Ovalbumin wird für Wellenlängen über 3350 Å empfindlich (Oxydation und Hydrolyse), wenn Spuren Ni oder Cu zugegen sind. Es wird vermutet, daß solches auch bei oligodynamischen Wirkungen von Bedeutung sein kann. R. E. Lg.

Appleyard, E. T. S., **Beeinflussung des Widerstandes dünner Metallplatten.** (Proc. physic. Soc. **49**, 118, 1937.)

Schichten von K, Rb, Cs konnten auf verschiedenen Unterlagen bis herab zu 5 mμ Dicke gewonnen werden. Je wärmer die Unterlage bei der Bedampfung ist, um so leichter entstehen Risse in der ursprünglich zusammenhängenden Kristallitschicht, welche den elektrischen Widerstand erhöhen. Deshalb ist es zweckmäßig, die Unterlage abzukühlen und sie nach der Bedampfung langsam auf die gewöhnliche Temperatur zu bringen. R. E. Lg.

Féry, A., **Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von dünnen Platinschichten, die durch kathodische Zerstäubung in Luft und anderen Gasen (He, N_2, O_2 und H_2) erhalten wurden.** (Proc. physic. Soc. **49**, 136, 1937.)

Auftreten eines schwarzen Pt von höherer katalytischer Fähigkeit, wenn die Zerstäubung in Gegenwart von Luft erfolgte. Daß die eingeschlossenen kleinen Gasmengen die Eigenschaften wesentlich beeinflussen, wird bezweifelt. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Ramsden, W., **Koagulation durch Scherung und Gefrieren.** (Nature [London] **142**, 1120, 1938.)

Beide Beanspruchungen bedingen Koagulation einer wässerigen Fibrinogenlösung aus Seidenraupen. Bei der Wirkung des Frostes kann es sich darum handeln, daß die Elektrolytlösung durch den Wasserentzug bei der Eisbildung konzentrierter wird und dann flockt. Oder es ist der scherende Druck der sich bildenden Eiskristalle. R. E. Lg.

Lebesgue, J., **Die Fällung von Gold in Kieselsäuregelen.** (J. Chim. physique **35**, 33, 1938.)

Davies hatte (1932) angenommen, daß zur Bänderung des Goldes (Reduktionsmittel Oxalsäure) der Wechsel von Tageslicht und Dunkelheit der Nacht notwendig sei. Aber auch bei bleibender Dunkelheit bilden sich die Ränder im Reagensglas aus. R. E. Lg.

Pinkus, A., und A. Salomon, **Über den reziproken Ersatz von in Niederschlägen festgehaltenen Elektrolyten.** (Bull. Soc. chim. Belgique **47**, 844, 1938.)

Die durch chemische Umsetzung erhaltenen Niederschläge sind niemals ganz rein. Theoretisch können verschiedene Arten der Adsorption, ferner Okklusion, Einbau ins Gitter und manches andere in Betracht kommen. Aus dem Verhalten einiger Elektrolyte zu $BaSO_4$, $Al(OH)_3$ usw. wird geschlossen, daß es sich nicht allein um eine oberflächliche Adsorption handeln könne. R. E. Lg.

Tamamushi, B., **Zur Kenntnis des Aufbaues thixotroper Systeme.** (Bull. chem. Soc. Japan **13**, 234, 1938.)

J. Russell (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **154**, 550, 1936) hatte bei einem Ton von Oxford gefunden, daß die Koagulation mit sich vermehrender Elektrolytkonzentration sich in drei Arten einteilen läßt: A teilweise Flockung mehr oder weniger hydrophober Art, C vollkommene Flockung lyophiler Art. Zwischen beiden steht B als thixotrope Gelatinierung. Entsprechendes sah Tamamushi bei einem natürlichen japanischen Wasserstoffton, der mit NaOH behandelt worden war.

Bei thixotropen Suspensionen von mehr als 10 Proz. wird man einen Zusammenhalt durch van der Waals'sche Kräfte annehmen können. Bei geringen Konzentrationen wird man ein dreidimensionales Netzwerk annehmen müssen. [Kein Gegensatz zu vorigem, nur Beschränkung auf weniger beteiligte Teilchen. Ref.]

Lyophobe, nicht thixotrope $BaSO_4$-Suspensionen werden durch Zugabe einer geringen Menge lyophilen Natriumtons thixotrop. R. E. Lg.

Swyngedauw, J., **Deutung eines Experiments von Chanoz und Ponthus über die Elektrolyse von Bichromatgelatine.** (C. R. Soc. Biol. **128**, 1144, 1938.)

Chanoz und Ponthus (C. R. Soc. Biol. **115**, 522, 1934) haben bei der Elektrolyse von Bichromatgelatine die Ausbreitung einer farblosen Zone von der Anode aus beobachtet, der eine langsamer wandernde dunkelrote Zone nachfolgte. Auf Grund seiner Erfahrungen mit Elektrolyse von Gelatinelösungen deutet Verf. dieses Ergebnis folgendermaßen: Die Reaktion der der Elektrolyse unterworfenen Gelatine lag auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes, und die entfärbte Zone entsprach dem infolge der Elektrolyse isoelektrisch werdenden Bereich, die dunkelrote Zone hingegen einer Schicht von Chromsäure. P. M.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Kessler, E., **Bestimmung der Dispergierwirkung von Textilhilfsmitteln durch Ermittlung der Kongorubinzahlen.** (Melliand Textilber. **19**, 809, 918 u. 978, 1938.)

Zur Durchführung des von Wo. Ostwald (1919) angegebenen Verfahrens wurde Kongorubin A oder E von Grübler in boratgepufferter Lösung verwandt. Es muß eine Temperatur von 20 $\pm$ 0,1° C eingehalten werden. Es gelingt damit eine Gruppeneinteilung der Dispergiermittel. R. E. Lg.

Doladilhe, M., und M. Mazille, **Abtrennung des Globulins aus dem Blut und Isolierung des viskösen Eiweißkörpers.** (C. R. Soc. Biol. **129**, 388, 1938.)

Setzt man einem Serum nach längerer Elektrodialyse n/100 Salzsäure zu, so fällt die gesamte Globulinfraktion (Hofmeister'sche Nomenklatur) aus. Bringt man den Niederschlag in physiologische Kochsalzlösung, so geht die von den Verff. „Homoglobulin" genannte Fraktion in Lösung und der „viskose Eiweißkörper" (Nomenklatur der Verff.) bleibt zurück. P. M.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Feitknecht, W., **Über die α-Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle.** (Helv. chim. Acta **21**, 766, 1938.)

Die aus Zn-, Co-, Cd-Salzlösungen mit Lauge entstehenden Niederschläge geben im frischen Zustand ein linienarmes Röntgendiagramm. Höhere Alkohole oder Zucker können diese instabile α-Form stabilisieren. Aufgebaut sind sie aus Lamellen von gittergeordneten und von ungeordneten Molekülen. Dieser Schichtaufbau tritt besonders dann auf, wenn gleichzeitig die Hydroxyde von zwei Elementen gefällt werden. R. E. Lg.

Endell, K., und F. Angeleri, **Über die Verdrehungsfähigkeit von Itakolumit (biegsamer brasilianischer Sandstein), Crummendorfer Quarzschiefer und einigen Sandsteinen.** (Ber. dtsch. keram. Ges. **19**, 359, 1938.)

Die größte bleibende und federnde Verdrehungsfähigkeit findet sich beim Itakolumit. Sie ist sechsmal größer als bei einem Silikastein. Die ebenfalls hohe Verdrehungsfähigkeit des Crummendorfer Quarzschiefers dürfte wohl der Grund sein, weshalb er trotz seines Wachsens nach dem Brennen sein festes Gefüge behält. R. E. Lg.

Hoffmann, J., **Hinweise auf Permanganationen in violetten und rötlichen Apatiten.** (S.-B. Akad. Wiss. Wien, Math.-nat. Kl. Abt. IIa **147**, 121, 1938.)

Die natürlichen oder künstlichen farblosen Apatite werden durch Radiumbestrahlung gelb, grünlich bis rosa, weil Ca-Atomkomplexe in ihnen entstehen. Bei dem natürlich violetten Apatit von Schlaggenwald scheint noch ein Mangangehalt hinzuzukommen. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Hartmann, **Die Verhütung von Silikoseerkrankungen in der Porzellanindustrie.** (Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg. **22**, 44, 1935.)

1933 hat die Berufsgenossenschaft der Töpfereiindustrie 585000 Mark für Renten und Heilkosten nach Unfällen ausgegeben, dagegen 600000 Mark für Staublungenerkrankungen . . . Letztere waren hauptsächlich bedingt durch den Quarzstaub der Porzellanfabriken. Die hierin Beschäftigten machten nur die Hälfte der Versicherten aus.

Gasmasken kommen auch in dieser Industrie nur dann in Betracht, wenn nur zeitweilig eine starke Staubentwicklung vorkommt. Meist sind Absaugevorrichtungen nötig. R. E. Lg.

Keys, A., **Die scheinbare Permeabilität der Kapillarmembran des Menschen.** (Trans. Faraday Soc. **33**, 930, 1937.)

A. Krogh rechnet damit, daß die Kapillarwände für Wasser und alle Stoffe unterhalb kolloider Größe durchlässig seien und daß deshalb diese Stoffe für den osmotischen Druck ohne Bedeutung seien.

Eine Durchlässigkeit wird hier nicht bestritten. Aber die Durchtrittsgeschwindigkeit ist für die verschiedenen Stoffe verschieden groß und bei allen kleiner als die des Wassers. Das Gleichgewicht stellt sich nicht so rasch ein, wie es Krogh meint. Auch muß man den „stady state" an Stelle des Gleichgewichts setzen.

Die Diffusionsgeschwindigkeit in der Kapillarwand sinkt in der Reihe H_2O > Harnstoff > K^+ > Na^+ > Cl^- > NO_3^- > Ca^{++} > Mg^{++} > Phosphat > Glukose > SO_4^- > SCN^- > Saccharose. R. E. Lg.

Rapkine, L., **Über die chemischen Prozesse während der Zellteilung. III.** (J. Chim. physique **34**, 416, 1937.)

Untersuchungen am befruchteten Seeigelei hatten gezeigt, daß während der Zellteilung eine Vermehrung der Sulfhydrylgruppen festzustellen ist. — Eier, bei denen durch schwache Lösungen von $HgCl_2$, von Monojodessigsäure oder Jod die Zellteilung aufgehoben ist, beginnen wieder ihre Teilung, wenn man sie in Meerwasser bringt, das geringe Mengen Glutathion enthält. R. E. Lg.

Nonnenbruch, W., **Wasserhaushalt.** (Balneologe **4**, 257, 1937.)

Aufbau hauptsächlich auf dem Schade'schen Dreikammersystem. Dazu kommen die nervösen Regulierungen, die elektrostatischen Verhältnisse im Sinne von R. Keller und schließlich hormonale Einflüsse. Von den antidiuretischen Stoffen des Bluts weiß man, daß sie nicht allein aus der Hypophyse stammen können. In dem großen Erfolgsorgan „Bindegewebsraum" kennen wir zwar die Kräfte der Wasserbewegung. Unter pathologischen Verhältnissen ist da aber noch viel Unklares. Erhöhte Kapillardurchlässigkeit genügt nicht, um die eiweißarmen Ödeme bei der Nephrose und bei manchen Leberzirrhosen zu erklären. R. E. Lg.

Hopkins, F. G., **Laktoflavin als ein Sensibilisator bei der photokatalytischen Oxydation der Askorbinsäure.** (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **22**, 226, 1937.)

In wässeriger Lösung von p_H 7,4 und bei Abwesenheit von Metallen wird Askorbinsäure im Sonnenlicht nicht oxydiert. Dies geschieht aber bei Anwesenheit schon von sehr geringen Mengen Laktoflavin. Glutathion hemmt diese Wirkung. R. E. Lg.

Salkind, S. J., **Über den Einfluß der Temperatur auf die Vermehrung und die mitogenetische Strahlung einer Hefekultur.** (Bull. Biol. méd. exp. URSS. **3**, 406, 1937.)

Verf. untersucht den Einfluß der Temperatur auf die Vermehrungsintensität einer Hefekultur und findet, daß das Optimum bei 16° liegt. Gleichzeitig macht sich eine sprunghafte Veränderung der Strahlungsintensität bemerkbar, wobei die Strahlungsschwelle mit steigender Temperatur fällt. Verf. nimmt an, daß für die energetische Quelle der Zellteilung der Zerfall der Kohlehydrate und die dabei entstehende Strahlung verantwortlich zu machen sind. H.

Köhler, E., **Über Variationserscheinungen am X-Mosaikvirus.** (Naturwiss. **25**, 669, 1937.)

Beobachtung von Varianten, die stärker, und solcher, die weniger wirksam waren. Vermutung, daß dieses zusammenhängt mit einer Verschiedenheit der Teilchengröße des Virusmoleküls. R. E. Lg.

Bucher, R., **Zur Blutplasmakolloidität des alternden und greisen Organismus.** (Z. Altersforschg **1**, 121, 1938.)

„Die Diffusionsanalyse am Blutplasmagel", welche R. Bucher in einer Monographie (Basel 1937) ausführlich beschrieben hat, läßt sich auch zur Altersbestimmung im Blut anwenden. Besonders fällt im Blut eines älteren Menschen die braune statt der frischen roten Färbung der Silberchromatbänder auf. Bucher glaubt nicht, daß ein im Alter hinzugekommener Stoff dafür verantwortlich zu machen sei, sondern daß es die Verarmung an Globulin sei. Denn die roten Bänder treten auch im Plasma der Greise dann auf, wenn Erkrankungen vorliegen, die mit einer Globulinvermehrung verbunden sind. Restlos ist damit die Frage allerdings noch nicht geklärt. R. E. Lg.

Miller, M., **Das diffusible Kalzium des Serums und der Transsudate im Lebenden.** (J. biol. Chemistry **122**, 59, 1937.)

J. Loeb hatte 1926 gezeigt, daß in verschiedenen Seren der Gehalt an nichtdiffusiblem Ca in Beziehung steht zum Proteingehalt. Die Folgerung, daß dieser Ca-Anteil an Proteine gebunden sei, wird gestützt durch analytische Bestimmungen von Ca, anorganischem P, Gesamtprotein, Albumin und Globulin in gleichzeitig entnommenen Seren und Transsudaten. Der Unterschied zwischen dem Ca-Gehalt eines Serums und des entsprechenden Transsudats ist proportional dem Unterschied der Proteingehalte. Ein Ca-Protein-Komplex ist in der Hauptsache Ursache des Unterschiedes im Ca-Gehalt von Serum und Transsudat. R. E. Lg.

Young, E. G., **Trennung und Kennzeichnung der Proteine des Eiweißes.** (J. biol. Chemistry **120**, 1, 1937.)

Bei der stufenweisen Fällung des verdünnten Hühnereiweißes mit halbgesättigtem Ammoniumsulfat ließ sich kein Globulin nachweisen. Ein Ovomuzin trat in denaturierter Form auf. Natürliches Hühnereiweiß ist ein Mukoprotein-Albumin-Komplex. R. E. Lg.

Kylin, E., und H. Kristenson, **Über die Entstehung des Serums aus dem koagulierten Blute.** (Acta med. Scand. **83**, 273, 1934.)

In den zuerst erhaltenen Serumpartien ist der Gehalt an Albumin höher, der an Globulin kleiner als in den späteren Portionen. In den ersten wurde ein kolloidosmotischer Druck von 371, in den letzten einer von 212 mm H_2O gefunden. R. E. Lg.

Teller, G. L., **Pflanzendiastasen in Beziehung zu der Bildung und Struktur von Stärkekörnern.** (Plant Physiol. **13**, 227, 1938.)

Zwei zuckerbildende pflanzliche Diastasen, die sich in ihrem Verhalten zu Temperatur und p_H entgegengesetzt verhalten, waren bekannt. Es kommt eine dritte hinzu, die in der Hauptsache stärkeverflüssigend wirkt. Unter günstigen Bedingungen verflüssigt sie eine Stärkepaste zu einer klaren Lösung, die mit Jod blau wird und kaum reduzierende Stoffe enthält.

Wie der Aufbau der Stärkekörner einer Kartoffel aus einer zuerst amorphen Anlage erfolgt, ließe sich nur durch Wiedergabe der 27 Mikroaufnahmen dartun. R. E. Lg.

Klinke, J., **Die Bedeutung des Zellkulturverfahrens für die Entscheidung der Frage der Kälteresistenz bösartiger Geschwulstzellen.** (Arch. exp. Zellforsch. **22**, 372, 1938.)

In Geschwulstgeweben, die der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ausgesetzt waren, bleiben einige Zellen lebend. Das gilt auch für Normalgewebe. [Sind diese Zellen vielleicht dadurch kälteresistent, weil das unterkühlte Wasser aus ihnen herauswanderte und sie dadurch trocken gelegt wurden? Oder blieb bei ihnen das Wasser im unterkühlten Zustand? Ref.] R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Gorodezki, M. J., **Über die Flotation des Scheelits.** (Minerals Dressing J. [russ.: Gorno obogatelnii Shurnal] Nr. 4, 37, 1937.)

Wolframerze kann man mittels Flotation konzentrieren, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Bildung von Eisenoxydschichten auf den Mineralteilchen vermieden wird. Man muß daher naß in Porzellanmühlen oder trocken in Stahlmühlen zermahlen. Eine geeignete Zusammensetzung der Flotationsreagenzien ist z. B. in g/Tonne: Na_2SiO_3 500, Na-Oleat 150, Ölsäure 75, anstatt Na_2SiO_3 kann man auch $K_2Cr_2O_7$ nehmen. H.

Archarow, W. J., **Zur Frage der schützenden Oxydschichten auf Aluminium und anderen Metallen.** (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **7**, 1584, 1937.)

Verf. stellt die Hypothese auf, daß die schützende Wirkung der Oxydschichten auf der Orientierung ihrer Kristalle beruht. Die Kristalle ordnen sich so, daß die Oktaederflächen, die für die diffundierenden Moleküle am wenigsten durchlässig sind, parallel zur Oberfläche zu liegen kommen. H.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Boshenow, J., **Wege zur Verwertung von Kupfer-Nickelschlacken.** (Non ferrons Metals [russ.: Zwetnije Metally] **12**, 45, 1937.)

Verf. bespricht die Verarbeitung der Schlacken zur Herstellung von Kunststeinen und Beton und die Anwendungsmöglichkeiten dieser Erzeugnisse. H.

Jerschow, L. D., **Zur Theorie der Beschleunigung des Erhärtungsprozesses von Puzzolanportlandzementen.** (Zement [russ.: Zement] **5**, 15, 1937.)

Verf. stellt fest, daß nach den vorhandenen Literaturangaben die normalerweise langsame Nachhärtung von Puzzolanportlandzementen durch feine Mahlung und durch Zusätze von 3 Proz. $CaCl_2$ bzw. bis 5 Proz. $CaSO_4$ sehr beschleunigt werden kann. H.

Boshenow, P., **Weißer Portlandzement.** (Zement [russ.: Zement] **5**, 35, 1937.)

Verf. beschreibt Laboratoriumsversuche zur Herstellung von weißem Portlandzement. Um brauchbare Zemente zu erhalten, mußte der Gehalt an Fe_2O_3 und TiO_2 unter 0,45 bzw. 0,5 Proz. bleiben. Zum Brennen des Klinkers ist ein Porzellanofen mit basischem Futter am besten. Zum Mahlen müssen Porzellanmühlen benutzt werden. Als Rohmaterial kommt Kaolin und der bei der Tonerdegewinnung aus Bauxit anfallende Weißschlamm in Betracht. H.

Orlowski, Ja. A., **Schamottereiches feuerfestes Material für Stahlgießgeräte.** (Feuerfest Mat. [russ.: Ognenpory] **5**, 459, 1937.)

Aus einem schwachgebrannten, schamottereichen Material wurden Geräte und Ofenfutter hergestellt, die in verschiedenen Stahlgießereien verwendet wurden. Der Schaber hatte folgende Zusammensetzung: 56,88 Proz. SiO_2, 39,98 Proz. Al_2O_3, 1,62 Proz. Fe_2O_3, 1,3 Proz. C_4O und 0,36 Proz. MgO und eine Feuerfestigkeit von 1739°. Dichte 2,1—2,23, Druckfestigkeit 346—482 kg/cm². H.

Rabinowitsch, S. A., **Blasen in Gießschlickern.** (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i steklo] **13**, 32, 1937.)

Die Blasen in den Gießschlickern entstehen gewöhnlich durch Hineinrühren von Luft bei der Verflüssigung des Schlickers, falls das Rührwerk nicht vollkommen in den Schlicker eintaucht. H.

Warschawski, A. N., und R. L. Ryshik, **Zur Frage der kalten und bleifreien Glasuren.** (Baumater. [russ.: Stroitelny Materialy] Nr. 12, 25, 1936.)

Als eine Art Kaltglasur wird die Herstellung von Bakelit und deren Auftragung auf gebrannte Plättchen aus leicht schmelzender Rotziegelmasse besprochen. Für bleifreie Glasuren wird folgende Zusammensetzung angegeben: 1. Feldspat 60 Proz., Sand 20 Proz., Marmor 6 Proz., Soda 14 Proz., 2. Feldspat 45 Proz., Sand 27 Proz., Marmor 5 Proz., Soda 13 Proz., Kreide 4 Proz., 3. Feldspat 54 Proz., Sand 30 Proz., Marmor 5 Proz., Soda 10 Proz. H.

Carlsohn, H.-Leipzig, **Über das chemische Verhalten von Bleicherden. Zur Chemie des Tones. IV.** (Angew. Chem. **51**, 699, 1938.)

Frühere Mitteilungen: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 858, 863 (1938); Angew. Chem. **51**, 466 (1938). — Saure Tonsubstanzen, besonders die aktivierten deutschen Bleicherden, enthalten Tonsäure, welche mit Sudanrot eine charakteristisch gefärbte Verbindung gibt, die eine unmittelbare Titration der betr. Erden in Benzol gestattet. Je nach der Vorbehandlung der im Vakuum getrockneten Bleicherden mit verschiedenen Salzen ergibt sich ein verschiedener Sudanrottiter, während die verschiedenen Ausgangsprodukte — behandelt und unbehandelt — untereinander ziemlich dieselben Werte aufweisen. Durch Wasseraufnahme geht der Titer stark zurück. Natürliche Bleicherden zeigen viel niedrigere Titer. Benzanthron kann ähnlich wie Sudanrot zur Beurteilung des Aktivitätsgrades herangezogen werden. Der Sudanrottiter gibt ein Maß für die Aktivität der Bleicherden gegenüber Terpentinöl. Bleicherden, die mit $CaCl_2$, $MgCl_2$, H_3PO_4 oder Sulfosalizylsäure vorbehandelt sind, verursachen bei der Vermischung mit Terpentinöl eine starke Wärmeentwicklung und färben sich dabei dunkel. Eine Austauschreaktion zwischen H^+ der Tonsubstanz und Metallionen findet dabei statt. Die blaue Adsorptionsverbindung Ton—Sudanrot ist sehr stabil. Pr.

d) Photographie.

Jasmatzi, A., **Gelatiniertes Papier für Abklatschbilder.** (Kodak Monthly Abstr. **1938**, 613.)

Nach dem Brit. P. 481822 bringt man ein Alkaloid in die Gelatineschicht, um das Vordringen der als Fällungsmittel benutzten Silikowolframsäure zu hemmen. R. E. Lg.

Wada, M., **Untersuchungen über die Reifung photographischer Emulsionen. IV.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **41**, 94, 1938.)

Beabsichtigt war, durch Verreiben der Emulsion mit Quarzsand eine Verletzung des AgBr-Korns und damit eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit zu erzielen. Die Empfindlichkeit war jedoch vermindert. R. E. Lg.

Trivelli, A. P. H., und W. F. Smith, **Wirkung von Bromsilber in Jodsilberemulsionen.** (Photographic J. **73**, 644, 1938.)

Die Empfindlichkeit des AgJ wird durch geringe Mengen AgBr ebenso gesteigert wie die Empfindlichkeit des AgBr durch AgJ. Dieses ist nicht durch Kornvergrößerung bedingt. R. E. Lg.

Schmidt, R., **Zur Entwicklungsgeschichte der Rohstoffe zur Einführung gastrübender Bestandteile.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **71**, 585, 1938.)

Zsigmondy schloß sich 1889 der Ansicht von E. Weinreb (1885) an, daß bei der Fluortrübung AlF_3 vorliegt. Die Annahme von A. Tedesco (1889), wonach CaF_2 in Spatgläsern und NaF in Kryolith- und Natriumfluoridgläsern die Trübung bedingt, ist röntgenographisch von F. Krause (1926) bestätigt worden. R. E. Lg.

Charriou, A., und S. Valette, **Nichtverformbarer Film für die Luftphotographie.** (Publ. Sci. tech. Ministère de l'Air Nr. **116**, 101 Seiten, 1937.)

Wird Zellulosetriazetat mit bestimmten Lösemitteln und Weichmachern verarbeitet, außerdem vor dem Emulsionsauftrag einer Wärmebehandlung ausgesetzt, so kann der daraus hergestellte Film in seinen mechanischen Eigenschaften ebenso gut sein wie der aus Nitrozellulose. R. E. Lg.

Reinders, W., und W. C. F. Beukers, **Die physikalische Entwicklung des latenten Bildes.** (Trans. Faraday Soc. **34**, 912, 1938.)

Befürwortung der Übersättigungstheorie. Der Grad der Übersättigung des Ag ist abhängig von $\Delta\Sigma$, d. h. der Differenz zwischen dem Silberpotential und dem Reduktionspotential. Bei den gewöhnlichen physikalischen Entwicklungsarten schwankt $\Delta\Sigma$ zwischen 100 und 170 mv. R. E. Lg.

Pinkus, A., S. Frédéric und R. Schepmans, **Über die Löslichkeit des Chlorsilbers in wässerigen Lösungen von Silbernitrat.** (Bull. Soc. chim. Belgique **47**, 304, 1938.)

Fortsetzung der halbquantitativen Arbeit von T. M. Lowry (1914). Die $AgNO_3$-Konzentrationen waren $5 \cdot 10^{-5}$ bis 2 molar. Die Ag-Ionen werden stark vom AgCl adsorbiert und setzen dessen Löslichkeit herab. Es entsteht ein Sol von solcher Feinheit, daß es der Tyndall-Prüfung entgehen kann. Bei den höheren $AgNO_3$-Konzentrationen entstehen chemisch wohldefinierte Komplexsalze, z. B. ähnlich dem von Randall studierten $[Ag(NH_3)_2]Cl$. R. E. Lg.

Pinkus, A., und P. Hanrez, **Einfluß der Herstellungsart und der physikalischen Struktur des Chlorsilbers auf seine Löslichkeit.** (Bull. Soc. chim. Belgique **47**, 532, 1938.)

Im Gegensatz zu den Angaben von J. S. Stas (1872) und R. Lorenz (1924) ist die Löslichkeit der verschiedenartig hergestellten AgCl-Arten die gleiche. Nur kolloid verteiltes AgCl zeigt bei der potentiometrischen Messung etwas höhere Löslichkeit. R. E. Lg.

e) Färberei.

Baltimore Paint and Varnish Production Club, **Pigment-Bindemittel-Verhältnis und Deckfähigkeit von Kaseinfarben.** (Farben-Ztg. **44**, 219, 1939.)

Versuche mit Lithopone oder Titaneiweiß in Mischungen mit verschiedenen Mengen Kasein. Bestimmung der Deckkraft durch Aufstrich auf weiß und grau gestreifte Platten. Die Menge Pigment, die auf die Fläche kam, war in allen Fällen die gleiche. Vergleich der Deckfähigkeit im feuchten und im trocknen Zustand.

Zunahme der Deckfähigkeit beim Trocknen bei niedrigem Pigment-Bindemittel-Verhältnis. Zunahme bei hohem Pigment-Bindemittel-Verhältnis. Dazwischen eine Stelle des Gleichbleibens.

Die Deckfähigkeit im feuchten Zustand ist größer bei niedrigem als bei hohem Pigment-Bindemittel-Verhältnis. Nach dem Trocknen ist es umgekehrt.

Es wird vermutet, daß Ähnliches auch für andere Pigmente und Bindemittel gilt.

[Dabei ist aber auch der Unterschied der Brechungsindizes der Pigmente und der feuchten und trocknen Bindemittel in Rechnung zu setzen. Latex in trockner Gelatine hat gar keine Deckkraft, in gequollener eine sehr hohe. Ref.] R. E. Lg.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Chenoch, M. A., **Der Einfluß der Eisensalze auf die Farbe und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Gelatine.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **10**, 671, 1937.)

Die Anwesenheit von Fe in der Gelatine ruft in Mengen von 1×10^{-8} Proz. merkliche Verfärbung hervor. Durch Zugabe von $FeCl_3$ in der angegebenen Größenordnung erfährt die Viskosität keine Veränderung, die Oberflächenspannung nimmt zu und die Schaumbildung wird erhöht. Die photoemulsiven Eigenschaften der Gelatine werden gleichfalls mit zunehmendem Fe-Gehalt verändert, was sich in einer Abnahme der Lichtempfindlichkeit äußert. H.

Smorodinzew, I. A., und S. A. Pavlov, **Die Einwirkung von Neutralsalzen auf Kollagen.** (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. **17**, 217.)

Auf Hautpulver wurden 0,5 molare Lösungen von NaCl und Na_2SO_4 einwirken gelassen. Zu Beginn der Einwirkung tritt in allen Fällen eine Verminderung der Gesamtazidität und der durch NH_2-Gruppen blockierten Karboxylgruppen ein, die durch die Verbindung der Salze mit dem Protein hervorgerufen wird. Bei längerer Einwirkung sinken diese Werte, da eine Anzahl der aktiven Gruppen des Proteins mit den Salzen Verbindungen eingehen und dadurch eine Enolisierung der Peptidbindungen hervorgerufen wird. Der absolute Wert für den Koeffizienten D (nach der kolloiden Methode mit kolloidem $Fe(OH)_3$ bestimmt) schwankt nach Herkunft bzw. Herstellung des zur Untersuchung verwendeten Hautpulvers. H.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Weltzien, W., und C. Faust, **Die Messung der Längsquellung von Zellwollen.** (Mh. Seide Kunstseide **42**, 481, 1937.)

Während Cu-Zellwollen beim Eintauchen in NaOH eine erhebliche Dehnung der Faser zeigen, kommt es bei gewissen Viskosezellwollen sogar zur Schrumpfung. Aus diesem Verhalten können Schlüsse gezogen werden auf Beanspruchungen, welche die Fasern bei der Fabrikation erlitten hatten. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Kessler-Berlin, **Das Anstrichwesen bei der Deutschen Reichsbahn.** (Chem. Fabrik **11**, 470, 1938.)

Mitteilung der laufenden Versuche über den Anstrich von Fahrzeugen und Eisenbauten. Im ersteren Bereich werden Feuchtöl-, Nitro- und Kunstharzfarben miteinander verglichen. Bleihaltige Rostschutzfarben werden eingespart, wenn das entrostete Eisen phosphatiert wird. Bei den Eisenbauten wird neben dem Leinölanstrich ein Verzinken nach Schori oder Schoop angewandt. Über die Prüfbedingungen der Anstrichmittel und über besondere Versuchsarbeiten wird auch berichtet. Pr.

Lindner, K., **Metaphosphate.** (Meliand Textilber. **1936**, Nr. 11, 12.)

Die neueren organischen synthetischen Waschmittel (Fettalkoholsulfonate und Fettsäurekondensationsprodukte) dispergieren als typische Schutzkolloide die Kalkseifen. Sie sind in einer Menge anzuwenden, die von der Menge der vorhandenen Seife abhängig ist. Metaphosphat reagiert dagegen stöchiometrisch mit dem im Wasser vorhandenen Härtebildner. Bei Abwesenheit von Seife bewirken ungenügende Zusätze eine Trübung oder Flockung. Diese verschwindet wieder, wenn man zu stöchiometrischen Mengen ansteigt. Wahrscheinlich bilden sich zuerst unlösliche Cd—Ca-metaphosphate, die dann in lösliche Na—Ca-metaphosphate übergehen. Beim Erhitzen dieser klaren Flüssigkeiten kann Trübung eintreten, weil das Metaphosphat in Orthophosphat übergeht. Organische Kalkseifen-Dispergierungsmittel zeigen diese Temperaturempfindlichkeit nicht.

Während man sowohl beim frisch gefällten wie auch beim getrockneten und wieder dispergierten Kalziumstearat bei Zugaben von Metaphosphat Verdünnungskurven erhält, teilen die organischen Schutzkolloide wohl das frisch gefällte, nicht aber das getrocknet gewesene Kalziumstearat immer feiner, um schließlich zu Pseudolösungen zu gelangen. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Krischer, O.-Darmstadt, **Neuere Ergebnisse über die Trocknung fester Stoffe in Luft.** (Chem. Fabrik **12**, 23, 1939.)

Auf Grund der Arbeiten von Kamei und von Sherwood führten die Untersuchungen des Verf. zu folgendem Ergebnis über den Trocknungsverlauf bei Gütern mit nicht zu feinen Kapillaren und bei gegebenen Luftbedingungen bezüglich Temperatur, Geschwindigkeit und Feuchtigkeit: Es kommt an auf die Kornfeinheit des Gutes, welche den Abfall der Trockengeschwindigkeit in der ersten Trockenperiode bedingt; ferner auf das durch die Diffusionswiderstandszahl gekennzeichnete Diffusionsverhalten, die für die zweite Trockenperiode maßgeblich ist; und endlich auf das kapillare Verhalten, das die Knickpunktkurve bestimmt, welche die Grenze zwischen der ersten und zweiten Trockenperiode darstellt. Pr.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Bagiński, St., **Mikroveraschung.** (Z. wiss. Mikroskopie **55**, 241, 1938.)

Der absolute Alkohol, der zur Verhinderung der Wegfuhr der Mineralsalze aus den zur Mikrotomschnittveraschung bestimmten Schnitten notwendig

ist, besitzt eine zu niedrige Oberflächenspannung, um die Schnitte beim Aufkleben genügend zu spannen. Die Oberflächenspannung des 80proz. Alkohols genügt aber hierzu. Die Lösewirkung ist bei diesem Wassergehalt noch nicht störend.

Geht man mit der Veraschungstemperatur über 400°, so kann es zu einer teilweisen Verdampfung von Mineralsalzen kommen.

Zum Nachweis von SiO_2 im Aschebild vergleicht man letzteres vor und nach Bedeckung mit Tetralin, welches den gleichen Brechungsindex wie SiO_2 besitzt. R. E. Lg.

v. Ardenne, M., **Die Keilschnittmethode, ein Weg zur Herstellung von Mikrotomschnitten mit weniger als 10^{-3} mm Stärke für elektronenmikroskopische Zwecke.** (Z. wiss. Mikroskopie **56**, 8, 1939.)

Während man bei den stärksten lichtmikroskopischen Untersuchungen mit Schnitten von 3 bis 6 μ Dicke auskommt, sind für das Übermikroskop (Ruska und v. Borries) und für das Elektronen-Raster-Mikroskop (v. Ardenne) viel dünnere Schnitte notwendig, weil die Gewebsteile unterhalb der Oberfläche Unschärfe bringen. Es werden hierzu Keilschnitte hergestellt, wobei es gelingt, an den dünnsten Stellen bis zu 0,3 μ Dicke zu kommen. Also ein Zerschneiden bis zu kolloiden Dimensionen. Die Keilmesser sind aus synthetischem Saphir oder Rubin hergestellt. Diamant ist zu spröde. R. E. Lg.

Wolf, J., **Die Glyzerinmethode der Zelloidineinbettung.** (Z. wiss. Mikroskopie **56**, 57, 1939.)

Der zur Entwässerung der mikroskopischen Präparate benutzte absolute Alkohol läßt diese zu sehr schrumpfen. Es kommt zum Porenverschluß, wodurch die gleichmäßige Durchtränkung mit der Zelloidinlösung verhindert werden kann. Wolf entwässert mit Glyzerin. Die Präparate bleiben weich und besitzen durchlaufende Poren, in welche die 8proz. Zelloidinlösung leicht eindringt. Das Verfahren ist deshalb möglich, weil die kleine Glyzerinmenge sich in der großen Zelloidinmenge auflösen kann. R. E. Lg.

Klein, L., **Nachweis und Bedeutung des Vitamin C bei Knochen- und Muskelentwicklung.** (Anat. Anz. **87**, 13, 1938.)

Der embryonale Knochen wird mit 1proz. Chlorgold (mit wenig Eisessig) behandelt. Dann Härtung mit Alkohol und Entkalkung mit 5proz. Trichloressigsäure. Von den schwarzen Körnchen in den Osteoblasten (oft in einem Golgi-Feld) wird angenommen, daß hier die Goldlösung durch Askorbinsäure reduziert worden sei. Von der diffusen Purpurfärbung der anderen Gewebsteile wird angenommen, daß das kolloide Gold (unabhängig von Askorbinsäure) bei der Entkalkung entstanden sei. [Eine Stütze für letztere Auffassung sah Ref. darin, daß er nach Säureauflösung eines Kreidepulvers, das vorher mit verdünnter Goldchloridlösung behandelt worden war, ein auffallend stabiles Goldsol erhielt.] R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Ulmann, M., **Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe.** (Umschau Wiss. Techn. **42**, 1071, 1938.)

Allgemeinverständliche Zusammenfassung über Methoden zur Teilchengrößenbestimmung bei Hochpolymeren unter besonderer Berücksichtigung der Ulmann'schen Methode der isothermen Destillation. Es wird das Prinzip dieser Methode beschrieben sowie über einige Ergebnisse berichtet.

W. G. Benkendorff.

Bücherbesprechungen.

Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. Eine Einführung für Ingenieure. Von Prof. Dr. Franz Halla, Technische Hochschule Wien. XIV, 308 Seiten, mit 205 Abbildungen im Text. (Leipzig, 1939, Verlag Joh. Ambr. Barth.) Preis brosch. RM 27.—, geb. RM 28.80.

Das vorliegende Werk Halla's verdankt seine Entstehung der Tatsache, daß an der Technischen Hochschule Wien die Metallkunde nicht als selbständige Disziplin im Lehrplan auftritt, sondern daß sie von den Vertretern anderer Wissensgebiete in Vorlesungen und Übungen mit behandelt wird. Dieses Schicksal teilen indessen viele unserer Hochschulen, ohne daß diese Tatsache als Nachteil gewertet werden sollte, nahm doch gerade an der klassischen Pflegestätte in Göttingen unter Tammann's Leitung die Metallkunde ihren Ausgang von der anorganischen und physikalischen Chemie! Aber als Nachteil wird mancher Lehrer das Fehlen eines für den fortgeschrittenen Studenten geeigneten Lehrbuches empfunden haben, das auf chemisch-physikalischer Grundlage einen umfassenden Überblick über das Gebiet der metallischen Werkstoffe vermittelt. Gewiß besitzen wir ausgezeichnete Spezialwerke, die aber jeweils nur bestimmte Teilgebiete oder unter dem besonderen Gesichtswinkel des Autors gesehene Ausschnitte behandeln. Diese empfindliche Lücke ist jetzt geschlossen, und man muß und wird es dem Verf. danken, daß er seine reichen Unterrichtserfahrungen der Allgemeinheit zugänglich macht. „Eine Einführung für Ingenieure" heißt das Buch im Untertitel, wobei offensichtlich dem Begriff des Ingenieurberufes die im Sprachgebrauch der Ostmark übliche erweiterte Fassung zuerkannt werden muß.

Das Werk gliedert sich in drei Hauptabschnitte. Auf 162 Seiten werden zunächst die elementaren Metalle eingehend behandelt; Raumgitter, Ein- und Vielkristalle, Platzwechselvorgänge, Deformation, Rekristallisation, Thermodynamik, Anisotropie u. a. kommen gleichermaßen zu ihren Rechten. Bei den Systemen mit mehreren metallischen Komponenten, die den zweiten Teil ausfüllen (85 Seiten), wird bewußt auf ausführliche phasentheoretische Erörterungen verzichtet und dafür einer umfassenden Darlegung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Mischkristalle und der intermetallischen Verbindungen der Vorzug gegeben. Diese Darstellung erscheint dem Referenten recht glücklich, werden doch die Grundlagen der Phasenlehre in anderen Werken ausgezeichnet und umfassend behandelt und meist auch im Unterricht in Sondervorlesungen vertreten. Der letzte Teil (42 Seiten) umfaßt die Reaktionen im festen Zustande, wobei zwischen Umklappvorgängen und Umwandlungsvorgängen durch Atomsprünge unterschieden wird. Ein ausführliches Schrifttumsverzeichnis mit 486 Arbeiten ermöglicht jederzeit das Zurückgreifen auf die Originalliteratur.

So stellt sich das klar und übersichtlich geschriebene Werk Halla's nicht nur als ein empfehlenswertes Lehrbuch für metallkundlich interessierte Studenten dar, vielmehr sollte es bei der Fülle des behandelten Stoffes auch in der Bibliothek keines metallkundlichen Laboratoriums fehlen. Wenn zum Schluß zwei Wünsche geäußert werden, so betrifft der erste eine pädagogische Anregung. Es wirkt unschön und erschwert dem Studenten die Verarbeitung des Stoffes, wenn im Text an Stelle der Autorennamen nur die Nummern des

Schrifttumsregisters erscheinen (so z. B. auf S. 19, Zeile 6—7: „Die Theorie dieser Bindungsform ist besonders von [343] entwickelt worden"). Der zweite Wunsch ist sachlicher Art. Es ist nicht üblich, die beiden Phasen Na_2K und Cu_2Mg zu den sogenannten Zintl'schen Verbindungstypen zu rechnen, wie dies auf S. 183 geschieht. Weibke (Stuttgart).

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von H. Ulich. XVI, 315 Seiten mit 79 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 12.—.

Ein umfangreiches wissenschaftliches Gebiet umfassend, verständlich und kurz zu behandeln, wird oft zu den Aufgaben gerechnet, die der Lösung der Quadratur des Zirkels nahekommen. Daß diese Auffassung nicht zu Recht besteht, zeigt das vorliegende kurze Lehrbuch der physikalischen Chemie. Ulich hat von vornherein darauf verzichtet, Grundlagen der Thermodynamik und Kinetik im einzelnen ausführlich abzuleiten. Er verwendet sie vielmehr von Anfang an als zuverlässig bewiesene, gegebene Werte. Dieses Verfahren ist dem Verständnis der weiteren Zusammenhänge und Folgerungen ebensowenig hinderlich, wie etwa einem Lehrbuch der Mechanik das Unterbleiben des ständigen Hinweises nachteilig wäre, daß der Logarithmus einer Zahl ihren Exponenten zur Basis 10 bedeutet. Ulich's Schrift berücksichtigt tatsächlich den gesamten Bereich der physikalischen Chemie. Die Darstellung ist außerordentlich klar und von einer geradezu körperhaften Eindringlichkeit. Sie ist dazu angetan, der „Energieschwelle", die bei manchen Chemikern und vielen Biologen vor der physikalischen Chemie steht, ihre Schrecken zu nehmen. Außer der Behandlung der wissenschaftlichen Grundlagen der allgemeinen Chemie werden ständig ihre Anwendungen erörtert. Daneben ist durch zahlreiche biographische Hinweise die Forschung auf die Leistung der Persönlichkeit zurückgeführt. Das Werk von Ulich bringt nicht nur dem Lernenden Gewinn, sondern auch dem, der dieses Gebiet lehrend und forschend vertritt. Es ersetzt nicht — und soll auch nicht ersetzen! — die ausführlichen Grundrisse und Lehrbücher der physikalischen Chemie. Durch seine tatsächlich große werbende Kraft ist es aber dazu berufen, zu solchen Werken hinzuführen und Andere überhaupt erst vom Wesen und von der Bedeutung der physikalischen Chemie zu überzeugen.

Nicht als Kritik, jedoch als Wunsch darf geäußert werden, daß in der sicherlich sehr bald erforderlichen nächsten Auflage kurze Hinweise auf die Werkzeuge der physikalisch chemischen Forschung, z. B. auf Röntgenstrahlen für die Erschließung der Raumgitter, Elektronen für die Erkundung der Oberflächen gebracht werden.

Das Buch ist das Werk eines Chemikers, der seine Erfahrungen als Lehrer und Forscher allenthalben bewährte. Es wird daher Jedem Nutzen bringen, der sich seiner bedient. Thiessen (Berlin).

Künstliche Radioaktivität. Von Dr. Kurt Diebner und Dr. Eberhard Grassmann-Berlin. Mit 10 Ausschlag-Tabellen und 1 mehrfarbigen Tafel. X, 87 Seiten mit 1 Tafel. (Leipzig 1939, Verlag von S. Hirzel.) Preis geb. RM 12.—.

Seit der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität sind kaum 5 Jahre vergangen und trotzdem hat sich das neu erschlossene Gebiet der wissenschaftlichen Erkenntnis ganz außerordentlich erweitert. Abgesehen von den zahlreichen neuen Feststellungen prinzipieller Natur hat sich auch das einfache Erfahrungsmaterial über die künstlich-radioaktiven Körper und die entsprechenden Atomkernreaktionen so sehr vergrößert, daß eine übersichtliche und zusammenfassende Darstellung der in den verschiedensten Zeitschriften des In- und Auslandes verstreuten Forschungsergebnisse zu einer dringenden Notwendigkeit geworden ist. Eine solche Zusammenstellung liegt nun vor und ist als eine besonders dankenswerte Leistung zu werten. Das Werk von Diebner und Grassmann ist eine erschöpfende Darstellung des bisher vorliegenden (bis September 1938) Beobachtungsmaterials, sowohl nach den aktivierenden Teilchen und aktivierten Elementen als auch nach der Ordnungs- und Massenzahl der stabilen, natürlich- und künstlich-radioaktiven Isotope geordnet und mit allen wichtigsten Daten über ihre Eigenschaften versehen. Eine sehr wertvolle Ergänzung des Tabellenmaterials bildet die in graphischer Darstellung gegebene Übersicht aller bekannten inaktiven und aktiven Isotope. Eine kurze und klare Einleitung dient zur Einführung in das neue Gebiet und zugleich zur Erläuterung der im weiteren behandelten Reaktionen. Das Diebner-Grassmann'sche Nachschlagewerk wird sich zweifellos rasch auch in weiteren an der künstlichen Radioaktivität interessierten Kreisen einführen und bewähren. Rajewsky (Frankfurt a. M.).

Sir Chandrasekhara Venkata Raman. Jubilee Volume in Commemoration of his Fiftieth Birthday; the Indian Academy of Science. (Jubiläumsband zum 50. Geburtstag von Sir C.V. Raman.) 565 Seiten mit zahlreichen Abbildungen, Tafeln und Tabellen. Ohne Preisangabe.

Dem vielseitigen und erfolgreichen Forscher, dem Entdecker des nach ihm benannten Effekts, Sir C. V. Raman, haben seine Schüler und Freunde zu seinem 50. Geburtstag eine über 300 Seiten starke Festschrift mit 40 Originalarbeiten gewidmet. Diese Arbeiten vermitteln einen tiefen Einblick in die erstaunlich vielseitigen Arbeitsgebiete des Jubilars und ihre Förderung durch ihn selbst und seine Schule. Wenn auch Lichtstreuungsarbeiten im Vordergrund stehen, so enthält die Festschrift auch interessante Veröffentlichungen über biologische Wirkungen des Ultravioletts, über Messung von Schallamplitudenfeldern, über Kolloidoptik, Magnetismus usw. usw. In ganz besonders eindrucksvoller Weise spiegelt sie die stürmische Entwicklung auf dem Gebiete der Raman-Spektroskopie wieder. Wenn hier noch vor wenigen Jahren im allgemeinen nur qualitative Auswertungen möglich waren, so zeigt die Festschrift, wie diese Periode heute einer vertieften quantitativen Auswertung immer mehr weicht und gerade der Chemie zur Aufklärung der Molekülstruktur in der Raman-Spektroskopie ein sehr wertvolles Hilfsmittel erstand. Die Schrift wird jedem „Raman-Spektroskopiker" willkommen sein. A. Simon (Dresden).

„Kunststoff-Ratgeber". Von Kurt Brandenburger. (Essen 1939, Buchverlag W. Girardet.) 237 Seiten mit 207 Abbildungen. Preis in Leinen gebunden RM 7.80.

Das vorliegende, als Kunststoffratgeber bezeichnete Buch soll nach dem Willen des Verf. eine Hilfe für den Techniker sein, den guten Willen zur Verwendung der neuen Kunststoffe in die Tat umzusetzen und den Kundendienst der Preßwerke vor der Auftragserteilung zu übernehmen.

Diese Zielsetzung hat der Verf. nicht nur in vollem Umfang erreicht, sondern er hat in lebendiger Darstellung einen Überblick gegeben, aus dem gleichzeitig der gesunde gemäßigte Optimismus des erfolgreich Schaffenden spricht. Weit über den Rahmen hinaus gibt das Buch nicht nur dem Techniker, sondern auch dem mehr wissenschaftlich Arbeitenden Anregungen und interessante, vielfach der größeren Allgemeinheit unbekannt gebliebene Aufklärungen.

Jeder Techniker kennt seit Jahren den nach dem flämischen Erfinder Bakeland genannten Werkstoff Bakelit, aber den meisten wird es unbekannt sein, daß bereits Adolf von Bayer im Jahre 1862 die Kondensation von Phenolen und Formaldehyd zu unlöslichen Körpern gekannt und beschrieben hat.

Das einführende Kapitel „Die Entwicklungsgeschichte der Kunststoffe" gibt sicherlich jedem Leser interessante Aufklärungen. Das zweite Kapitel behandelt in übersichtlicher Darstellung und zum großen Teil in Tabellenform die bekannten Preßstoffe nach ihren Handelsbezeichnungen und nach ihren Herstellern und gibt eine Übersicht über die verarbeitenden Werke. Im 3. Kapitel sind die Ausgangsprodukte der Kunststoffe behandelt. Im 4. Kapitel die Eigenschaften der Preßstoffe, wobei entsprechend der Vielfältigkeit dieses Kapitel in 20 Unterabteilungen eingeteilt ist und fast 50 Seiten des Buches in Anspruch nimmt. Hier finden wir Aufklärungen über Phenoplaste, Harnstoffharzmassen, Hartpapier und Hartgewebe, Kaltpreßmassen, thermoplastische Preßmassen, anorganische Kunststoffe, Reinpreßharz, Gußkunstharz, Kunstharzschichtholz, Vulkanfiber, Kunsthorn, Polystyrol, Vinylpolymerisate, Polyakrylsäureester, schließlich die Zelluloseveredelungsprodukte, Anilinformaldehydharze, synthetischen Kautschuk und verschiedene Sonderkunststoffe.

Von besonderem Interesse ist weiter auch das 5. Kapitel, das die Beanspruchung der Kunststoffe in chemischer und physikalischer Hinsicht eingehend erläutert und vielfach in Tabellenform festlegt, so daß dem Leser die Möglichkeit der Auswahl des von ihm gerade benötigten Stoffes hierdurch wesentlich erleichtert wird. In den Kapiteln 6 und 7 sind die Grundtatsachen der Formungstechnik und die Gestaltungslehre eingehend behandelt und auch Beispiele für die Gestaltung gegeben. Im 8. Kapitel ist die Prüfung der Kunststoffe behandelt, und in einem Schlußwort auf die großen Aussichten für die Anwendungsmöglichkeiten der Kunststoffe hingewiesen, wobei sicherlich jedermann mit Interesse den Gedanken an die Herstellung termitenfester Tropenhäuser lesen wird.

Ein Anhang und ein gut ausgestaltetes Sachregister beschließen das Werk, das sicherlich bei dem Interesse, das der Gegenstand heute genießt und bei der ausgezeichneten, kurzen und doch umfassenden und immer wieder interessanten Darstellung sich sehr bald die Freundschaft weitester, auf diesem Gebiet interessierter Kreise sichern wird. O. Faust (Berlin).

Zur Chemie der Kunststoffe. Von Dr. Emil Dreher. 108 Seiten. (München 1939, J. F. Lehmanns Verlag.) Preis brosch. RM 5.40, geb. RM 6.40; für Bezieher der „Kunststoffe" brosch. RM 4.30, geb. RM 5.30.

Im Gegensatz zu dem vorstehend besprochenen Werk behandelt die vorliegende Broschüre mehr die wissenschaftlichen Grundlagen für die synthetischen Makromolekularverbindungen und füllt hiermit sicherlich eine Lücke, die von vielen auf diesem Gebiet tätigen oder interessierten Personen schon immer wieder empfunden wurde. Auch das bisher wohl neueste amerikanische Werk auf diesem Gebiet von Ellis versagt hier in vielen Fällen, und es ist daher äußerst dankenswert, daß der Verf. es unternommen hat, in kurzer Darstellung die wichtigsten Punkte zu behandeln.

Von der besonders wissenschaftlich interessanten Bestimmung des Molekulargewichtes leitet uns der Verf. über die synthetischen Hochmolekularverbindungen mit trocknenden Ölen, die filmbildenden hochmolekularen Polymerisations- und Polykondensationsverbindungen zu den grundsätzlichen Fragen über die Polymerisationsvorgänge und deren chemische Entwicklung. Der Polymerisationsmechanismus wird beschrieben und in Kettenpolymerisation und kondensierende Polymerisation sowie Isopolymerisation, Mischpolymerisation, Dehydro- uhd Hydropolymerisation unterteilt.

Der Einfluß der Konstitution niedrig molekularer Verbindungen auf deren Polymerisationsvermögen und der hierbei wieder auftretende Einfluß von Substituenten in den niedermolekularen Verbindungen wird behandelt. Die Geschwindigkeit der Kondensation und die Anwendung von Kondensationsmitteln sowie der ganze Reaktionsmechanismus werden vom Verf. berührt sowie die Bestimmung des Kondensationsgrades, die Struktur der Polykondensate und die Härtbarkeit.

Das vorliegende Werk füllt eine bisher deutlich klaffende Lücke und wird sicherlich bald eine weite Verbreitung finden.

Vielleicht könnte es bei einer Neuauflage durch ein Sachinhaltsverzeichnis noch ergänzt werden, um dem Schnellsuchenden die Möglichkeit zu geben, gleich die richtigen Stellen für die gesuchte Orientierung zu finden. Am Schluß der einzelnen Kapitel findet sich jeweils ein Schrifttumsverzeichnis, wobei die einzelnen Literaturstellen mit Zahlen versehen und unter diesen Zahlen im Text zitiert worden sind. Zweckmäßig wird man vielleicht bei einer Neuauflage diese Schrifttumsstellen in eine zusammenfassen und vor dem sicher zu begrüßenden Inhaltsverzeichnis abdrucken, um es leichter auffindbar zu machen.

Alles in allem muß das vorliegende Buch auf Grund seiner ausgezeichneten und systematischen Darstellungsweise als eine höchst erfreuliche Bereicherung unserer Fachliteratur angesehen werden und wird sicherlich bald zum unentbehrlichen Werkzeug der auf diesem Gebiet Arbeitenden werden.

O. Faust (Berlin).

Kunststoffe. Ein Leitfaden für die Praxis und zum Gebrauch an technischen Lehranstalten. Von Dr. Franz Pabst-Berlin und Dr. Richard Vieweg-Darmstadt. Im Auftrage des Fachausschusses für Kunst- und Preßstoffe des Vereins deutscher Ingenieure. 92 Seiten, mit 51 Abbildungen. (Berlin 1938, VDI.-Verlag GmbH.) Preis RM 3.—.

Die Verf. haben nicht nur ein kurzes Lehrbuch für den Unterricht geschaffen, sondern darüber hinaus eine besonders für den Chemiker sehr beachtenswerte kurze Monographie, in der neben einer kurzen chemischen Betrachtung der Kunststoffe die Kunststoffverarbeitung recht eingehend erläutert wird. Hervorzuheben ist das hervorragende Zahlenmaterial über die chemischen und insbesondere mechanischen Eigenschaften der in der Technik heute hauptsächlich angewandten Kunststoffe. Reitstötter (Berlin).

Patent-Teil.

Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe.

Von Dr.-Ing. Franz Krczil (Aussig a. E.).

(Eingegangen am 14. März 1939.)

Die ständig zunehmende Verwendung oberflächenaktiver Stoffe in der Adsorptionstechnik, aber auch in anderen Zweigen der chemischen Industrie, besonders aber in der Kontaktkatalyse läßt die Weiterausbildung neuer Herstellungs- und Anwendungsverfahren aktiver Stoffe erfreulicherweise nicht zum Stillstand kommen. Im folgenden Bericht sollen nun diese neuen Verfahren zusammenfassend besprochen werden.

I. Herstellung aktiver Stoffe.

A. Aktive Kohle.

Bei dem vom Verfasser früher ausgearbeiteten Verfahren zur Herstellung aktiver Kohle[1]) aus kohlenstoffhaltigen Stoffen mit aktivierenden Gasen, bei dem die aus nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Aktivierungsräumen austretenden, noch Wasserdampf und gegebenenfalls überschüssige Aktivierungsgase enthaltende Reaktionsgase gemeinsam mit zusätzlichen Aktivierungsgasen in nach dem Gleichstromprinzip arbeitenden Räumen eingeleitet werden, treten bei ungünstigen Arbeitsbedingungen, d. h. wenn das Verhältnis der Querschnitte der Gegenstrom- zu den Gleichstromaktivierungsräumen einen bestimmten Betrag überschreitet, mitunter Gasstauungen auf.

In weiterer Entwicklung dieses in der Praxis erprobten Aktivierungsverfahrens hat der Verfasser[2]) gefunden, daß man die bei dieser kombinierten Gegenstrom- und Gleichstromaktivierung unter besonders ungünstigen Verhältnissen auftretenden Gasstauungen in einfacher Weise dadurch beseitigen kann, daß man die Reaktionsgase an mehr als einer Stelle der Gegenstromaktivierungsräume zweckmäßig gleich so abführt, daß man hierbei gleichzeitig eine Verteilung der Reaktionsgase hinsichtlich ihres Gehaltes an aktivierend wirkenden Bestandteilen vornimmt. Diese an verschiedenen Stellen der Gegenstromaktivierungsräume abgeführten Reaktionsgase werden dann an einer oder an mehreren Stellen den Gleichstromaktivierungsräumen zugeführt.

Das Prinzip dieser, mit Vorteil auch bei solchen Systemen, bei denen solche Gasstauungen nicht auftreten, anwendbaren Gasführung, ist an Hand eines in Fig. 1 schematisch dargestellten Aktivierungssystems beispielsweise erläutert.

In der Fig. 1 stellt 1 ein System oder einen Gegenstromaktivierungsraum und 2 ein System oder einen Gleichstromaktivierungsraum dar. Die Zuführung der Aktivierungsgase erfolgt bei 3 bzw. 4. Die heißen, wenig Wasserdampf oder gegebenenfalls überschüssiges Aktivierungsgas enthaltenden Reaktionsgase werden in genau regelbarer Menge bei 5 aus dem Gegenstromaktivierungsraum abgezogen und unmittelbar unterhalb der Einfüllöffnung bei 6 in den Gleichstromaktivierungsraum abgezogen und unmittelbar unterhalb der Einfüllöffnung bei 6 in den Gleichstromaktivierungsraum eingeführt. Die bei 7 entweichenden stark wasserdampfhaltigen Reaktionsgase treten bei 8, gegebenenfalls nach Aufheizung, in den Gleichstromaktivierungsraum 2 ein. Die in diesen anfallenden hochwertigen heißen Reaktionsgase treten schließlich bei 9 aus.

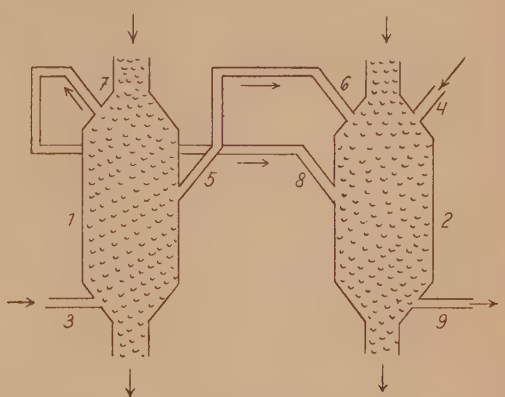


Fig. 1. Kombinierte Gegenstrom- und Gleichstromaktivierung.

Von der Activities Ltd.[2a]) wurde weiter ein besonders arbeitendes „Schwebe"-Verfahren zur Herstellung von aktiver Kohle aus kohlenstoffhaltigen Stoffen entwickelt. Bei diesem Verfahren soll eine aktive Kohle in guter Ausbeute dadurch erhalten werden, daß man noch nicht entgastes kohlenstoffhaltiges Material durch Einführen in eine Zone brennenden Gases plötzlich nur während eines Bruchteiles einer Sekunde, z. B. $^1/_{20}$ einer Sekunde, einer Temperatur von 1000°, z. B. 1400°, und gegebenenfalls anschließend außerhalb der Zone brennenden Gases noch bis zur Gesamtdauer von etwa einer Sekunde einer niedrigeren Temperatur, z. B. 900° aussetzt, dann schnell abkühlt und von den Gasen abtrennt.

Zur Durchführung des Verfahrens soll die in Abb. 2 dargestellte Vorrichtung dienen.

Die Vorrichtung besitzt eine zylindrische Verbrennungskammer 11, deren Wände mit feuerfestem Material ausgekleidet sind, und die in der Nähe ihres oberen Endes 14 radial angeordnete Brenner oder Einführungsdüsen 13 besitzt. Das feuerfeste Futter 12 kann vorteilhafterweise aus einem Stoff bestehen, der in kohlehaltigen Stoffen beständig ist.

Die Brenner 13 sind in 2 Paaren angeordnet; die Zufuhr zu dem einen Paar erfolgt durch Verbindungsarme 33 von einem Rohr 34 und zu dem anderen Paar durch Verbindungsarme 35 von Rohr 36. Diese Rohrteile 33 und 35 vereinigen sich in Y-artigen Stutzen mit den Rohren 34 und 36, so daß die Gase gleichmäßig auf die beiden Brenner verteilt werden. Die Rohre 34 und 36 sind symmetrisch und vereinigen sich in einem Y-Stutzen 37 mit dem Zuführrohr 38, das an den Injektor 39 angeschlossen ist. In dem Injektor 39 ist eine Luftdüse 40 vorgesehen, die vorerwärmte Luft

[1]) DRP. 642707, F. Krczil.
[2]) DRP. 665509, F. Krczil.
[2a]) DRP. 654906, Activities Ltd.

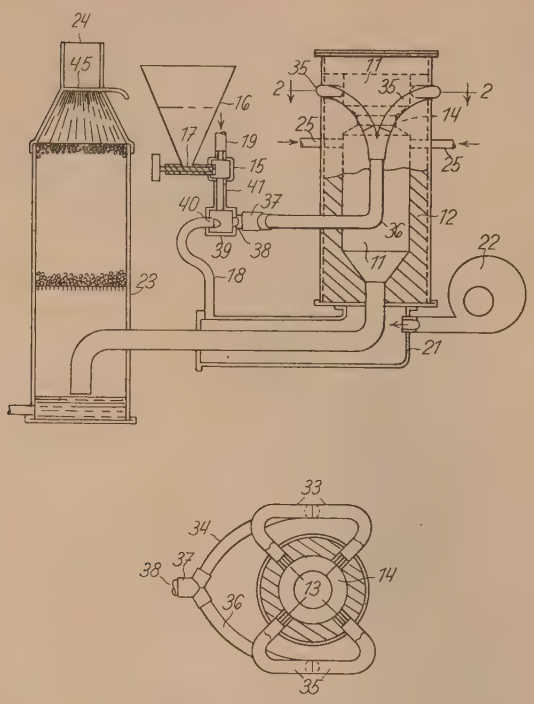


Fig. 2. Vorrichtung zur Schwebeaktivierung gemäß DRP 654905.

unter Druck in das Rohr 38 zuführt. Ferner ist hier ein Abflußrohr 41 vorgesehen, das zur Einführung einer Mischung aus Steinkohlengas und pulverisierter bituminöser Kohle dient. Letztere ist in einem Trichter 16 untergebracht und wird von dort durch eine Förderschnecke 17 in eine Kammer 15 gebracht, in die ein Gaszuführungsrohr 19 mündet.

Die Luftdüse zieht die bituminöse Kohle und das Kohlengas durch den Injektor 39 und mischt diese mit Luft. Die Mischung wird sodann in das Rohr 38 gebracht und von hier durch die Y-Stücke gleichmäßig auf die 4 Brenner 13 verteilt.

Die Brenner sind so angeordnet, daß die von ihnen stammenden Flammen in der Mitte des oberen Teiles der Verbrennungskammer 11 oberhalb eines ringförmigen Halsteiles 14 der feuerfesten Auskleidung zusammentreffen. Diese wird dadurch während des Verfahrens hochglühend und dient zur Erhöhung des Verbrennungsgrades. Die in der Mitte zusammentreffenden Flammen schaffen eine Zone intensiver Bewegung und heftiger Verbrennung.

Die Düsen 13 sind sämtlich mit vielfach gelochten Öffnungen versehen, die die aus dem Brenner heraustretenden Gase in eine Anzahl Strahlen unterteilen und dadurch in jeder Flamme die Zone von unverbranntem Gas verkleinern.

Der untere Teil der Verbrennungskammer 11 dient zur Aufnahme der sich herabsenkenden aktivierten Kohle und Gase und zu deren Erhaltung auf einer erhöhten Temperatur, die jedoch niedriger ist als die der Brenner 13. Hierdurch soll eine Nachaktivierung erreicht werden.

Die aktive Kohle und die Gase werden abwärts durch ein Wärmeaustauschrohr 21 geführt, durch dessen äußeren Teil von einem Ventilator 22 Luft hindurchgeleitet wird. Die so vorgewärmte Luft wird bei einer Temperatur von etwa 350° in ein Rohr 18 geleitet. Dieses Rohr führt die Luft zu der Düse 40 des Injektors 39.

Erforderlichenfalls können zur Verringerung der Temperatur im unteren Teil der Verbrennungskammer 11 durch die Rohre 25 Kühlgase eingeführt werden.

Die teilweise gekühlten Gase und das aktivierte Material werden dann in einen Waschturm 23 gebracht und dort von einer Brause 45 mit Wasser besprüht, das über zerkleinerte Füllstoffe herabläuft und die in den aufsteigenden Gasen suspendierte Kohle mit sich herabführt. Letztere wird am Boden des Turmes 23 gesammelt, während die Gase durch das Rohr 24 abziehen. Das Wasser wird zur Entaschung der Kohle leicht angesäuert. Der Kohlerückstand kann aus dem Turm 23 zur Filteranlage gepumpt und gewaschen werden.

B. Kieselsäuregel.

Die auf gewöhnlichem Wege durch Hydrolyse von Siliziumverbindungen oder durch Zersetzung eines Silikates mit Säure oder Aldehyden gewonnenen Kieselsäuregele besitzen ein in vielfacher Hinsicht nicht befriedigendes Entfärbungsvermögen.

Die Soc. Produits Silgelac[3]) hat nun gefunden, daß man auf einfachste Weise Kieselsäuregele von hoher Entfärbungskraft herstellen kann, wenn man einen mit Wasser löslichen Ester auf eine Alkalisilikatlösung einwirken läßt und dabei zweckmäßig bei einer hohen Wasserstoffionenkonzentration der Lösung arbeitet. Nimmt man die Zersetzung des Silikates in Gegenwart der zur vollständigen Lösung des Esters erforderlichen Wassermenge vor, so fällt das Gel gleich in der für Entfärbungszwecke meistens erforderlichen pulverförmigen Form an.

Auf die vorbeschriebene Weise erhält man Kieselsäuregele mit einem Raumgewicht von 0,12 und darunter. Diese Gele, deren Adsorptionsfähigkeit in flüssiger Phase 150 Proz. beträgt, eignen sich besonders zur Reinigung von Mineralölen, Ölen und sogar zur Weinentfärbung.

Infolge ihrer voluminösen Beschaffenheit können diese Gele auch Verwendung als Pigment für Farben finden. Das aus dem Sol erhaltene Gel besitzt nach dem Kneten, Walzen und Trocknen eine erhebliche Plastizität und kann deshalb, mit Glyzerin gemischt, zur Herstellung von kosmetischen und medizinischen Präparaten, wie Salben, Pasten, Pomaden und Cremes verwendet werden.

Die Darstellung eines solchen Kieselgels erfolgt z. B. in der Weise, daß man 1000 Gewichtsteile einer Kaliumsilikatlösung von der Dichte 1,125 mit 75 Gewichtsteilen Äthylazetat und 75 Teilen Wasser behandelt. Das Abbinden des Sols erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur in 35 bis 40 Minuten. Nach dem Neutralisieren, Waschen, Trocknen und Aktivieren bei 300° erhält man ein pulverförmiges Gel mit dem Raumgewicht von 0,12.

C. Tonerdegel.

Ähnlich wie Kieselsäuregel[4]) lassen sich nach F. Stöwener[5]) die Eigenschaften von Tonerdegel

[3]) DRP. 665099, Soc. Produits Silgelac.
[4]) DRP. 664817, I. G. Farbenindustrie A. G.
[5]) DRP. 666133, C. F. Boehringer & Soehne G. m. b. H.

oder anderen, nicht Kieselsäure enthaltenden Gelen im günstigen Sinne beeinflussen, wenn man die entsprechenden Gallerten einer mechanischen Behandlung unterwirft.

Zu diesem Zwecke wird die Gallerte, gegebenenfalls nach teilweiser Entfernung von überschüssigem Wasser, mit soviel Feuchtigkeit einem Mahl-, Walz-, Schlag- oder Knetprozeß unterworfen, daß eine homogene dünne Paste entsteht, welche gegebenenfalls nach vorherigem Pressen schonend getrocknet wird. Diese mechanische Behandlung kann z. B. in einer Kugel-, Kolloid- oder Kekmühle oder auch dadurch erfolgen, daß man die feuchte Gallerte mit großer Geschwindigkeit, zweckmäßig unter Zuhilfenahme von Gasen, Dämpfen, unter hohem Druck durch ein oder mehrere Rohre von geringer lichter Weite leitet. Die nach dieser Behandlung erhaltene Paste wird geformt und getrocknet. Man erhält nicht nur harte körnige, sondern auch poröse Gele, die eine große adsorptive und katalytische Aktivität besitzen.

Zur Herstellung von aktiver Tonerde verfährt man nach diesem Verfahren in folgender Weise:

Man fällt Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumnitrat mit Ammoniak. Die erhaltene Tonerdegallerte wird hierauf weitgehend aber nicht gänzlich von den bei der Umsetzung entstehenden Salzen, z. B. durch Waschen befreit, ein Teil der Flüssigkeit durch Abpressen entfernt und feucht gemahlen, so daß eine dünne Paste entsteht. Diese wird in Bleche gebracht und darin langsam bei 100 bis 120° getrocknet, wobei harte plattenförmige Stücke entstehen, die durch Brechen und Sieben auf geeignete Korngröße gebracht werden. Die harten, aber meist nicht wasserbeständigen Körner werden hierauf 3 bis 4 Stunden auf 400 bis 500° erhitzt, wobei sie wasserfest werden und hierauf evtl. erneut gewaschen und getrocknet. Der beim Brechen erhältliche feinkörnige Abfall wird, gegebenenfalls nach einem Mahlprozeß, entweder der Paste eines folgenden Ansatzes beigemischt oder für sich, zweckmäßig unter Zumischen von etwa Flüssigkeit oder Bindemittel, durch Pressen verarbeitet. Der Masse können vor oder während des Mahlens, gegebenenfalls unter Erwärmen, Peptisationsmittel, z. B. kleine Mengen von Salzen, Alkalien oder Säuren, z. B. etwas Salpetersäure oder Essigsäure, zugesetzt werden, so daß Tonerdesol in geringer Menge entsteht, das die Masse verkittet.

D. Hydrosilikate.

In der Therapie der Magen- und Darmerkrankungen spielen bekanntlich solche Hydrosilikate, die ihren Wassergehalt leicht abgeben, wie z. B. Talk oder Bolus, eine erhebliche Rolle.

Nach L. Wacker und E. Rabald[6]) läßt sich die Adsorptionskraft dieser und anderer, kein austauschfähiges Alkali enthaltender Hydrosilikate erheblich steigern, wenn man sie mit starken Alkalien behandelt. Man wählt dabei die Alkalien nach solchen Gesichtspunkten und bemißt ihre Konzentration, Temperatur und die Dauer der Einwirkung so, daß den Hydrosilikaten die Kieselsäure wenigstens zum Teil entzogen wird. Im allgemeinen wird man die Hydrosilikate mit 40 bis 60proz. Lösungen kaustischer Alkalien mehrere Stunden erhitzen. Bei dieser Behandlung verliert z. B. der Talk etwa 50 Proz. seines Kieselsäuregehaltes, behält aber dabei vollkommen die Struktur des Ausgangsmaterials.

[6]) Siehe Fußnote 5.

Zur Steigerung der Adsorptionsfähigkeit erhitzt man z. B. 100 g Talkum während 3 Stunden mit etwa zehnfach normaler Natronlauge. Man wäscht zunächst mit viel Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure und dann nochmals mit Wasser. Die Adsorptionskraft gegenüber Koffein aus 1proz. Lösung ist gegenüber einem mit Säure behandeltem Talkum um etwa 75 Proz. gestiegen.

Zur Veredlung von Bolus alba werden 100 g etwa 2 Stunden mit etwa 40proz. Natronlauge erhitzt und dann wie vorbeschrieben gewaschen. Es werden dabei etwa 23 Proz. der vorhandenen Kieselsäure entfernt. Die Adsorptionskraft gegenüber Koffein steigt um etwa 50 Proz., gegenüber Milchsäure hingegen um ein Vielfaches.

II. Anwendung aktiver Stoffe.

A. Trocknen von Gasen und Dämpfen.

Die zur Behandlung von Gasen und Dämpfen mit festen körnigen oder pulverförmigen Mitteln von O. Zechetmayer[7]) entwickelte Vorrichtung soll sich nach Angaben des Erfinders auch zur Entwässerung von Gasen und Dämpfen mit Kieselgel eignen.

In der Fig. 3 ist eine solche Vorrichtung in zwei Schnitten schematisch dargestellt.

Das gas- oder dampfförmige Mittel wird durch die Stutzen a oder a_1 eingeleitet und in feine Teil-

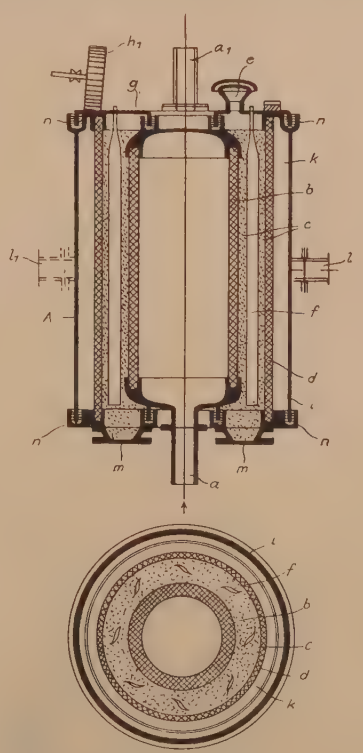


Fig. 3. Vorrichtung zum Trocknen von Gasen mit bewegtem Kieselgel.

[7]) DRP. 655636, Gutehoffnungshütte Oberhausen A. G.

ströme durch den von porösen Wänden b gebildeten Zylinder aufgeteilt. Das Gas tritt durch die Poren b in den von Kieselgel angeführten Raum zwischen dem Zylinder b und dem Zylinder d. Die Masse wird durch den Trichter e eingefüllt und durch Rührarme f, welche z. B. an einem Dckel g befestigt sind und durch ein Zahnrad h angetrieben werden, in kreisende Bewegung versetzt. Die Rührflügel sind zweckmäßig so angeordnet, daß sie die Masse von der Wand b nach der Wand d und wieder zurückdrängen. Nach dem Durchfluß des Raumes zwischen b und d tritt das entwässerte Gas durch die Poren der Wand d, um in den von den durchlässigen Wänden i gebildeten Gassammelraum k einzutreten. Von dort wird das Gas durch Gasabzugsstutzen l oder l_1 abgeleitet.

Die praktische Durchführung dieses Verfahrens — soweit eine solche überhaupt stattgefunden hat — dürfte aber die Unmöglichkeit einer Trocknung von Gasen und Dämpfen auf diese Weise ergeben haben. Die außerordentlich große Schleifwirkung des Kieselgels einerseits und die geringe Raumleistung des bewegten Kieselgels anderseits haben schon vor Jahren die Silica Gel Corp. veranlaßt, eine ähnliche Verwendung von feinkörnigem oder pulverförmigem Kieselgel aufzugeben.

Bei der Trocknung von Gasen oder Dämpfen mittels adsorbierend wirkender Stoffe müssen letztere nach erfolgtem Feuchtigkeitsdurchbruch in den austretenden Gasen vor dem Trocknen weiterer Gasmengen selbst einer Trocknung und anschließenden Kühlung unterworfen werden. Bei den indirekt arbeitenden Verfahren wird die Trocknung und Kühlung der aktiven Stoffe dadurch bewirkt, daß man die Heiz- und Kühlmittel durch in den aktiven Stoffen eingebettete Rohrschlangen leitet. Neben den Kühlmitteln ist man somit auch an eine besondere Einrichtung zur Erzeugung des Heizmittels, meist Wasserdampf, angewiesen.

Von einer solchen Dampfquelle kann man sich gemäß einem Vorschlage der Pittsburgh Research Corp.[8]) unabhängig machen, wenn man die Rohrschlange unmittelbar als Widerstand in einen elektrischen Stromkreis einschaltet. Um eine unterschiedliche Erhitzung des in verschiedenen Zonen gelagerten Materials zu erzielen, unterteilt man zweckmäßigerweise die Rohrschlange in mehrere Teile, deren Temperatur unabhängig voneinander geregelt werden kann.

Eine einfache Vorrichtung zur Trocknung aktiver Stoffe zeigt in schematischer Darstellung Fig. 4.

In der Fig. 4 stellen 11 die Türme eines zweiteiligen Adsorbersystems dar, die an ihrem Oberteil durch die Gaseinlaßleitungen 12 und an ihrem Unterteil durch die Gasauslaßleitungen 13 miteinander verbunden sind. An die Zuleitungen 12 ist mit Hilfe eines Dreiwegventils 15 eine Leitung 14 angeschlossen, und mit den Ableitungen ist eine Entnahmeleitung 16 mit Hilfe des Dreiwegventils 17 verbunden. Mittels der Ventile 15 und 17 können die Rohrleitungen 14 und 16 mit dem linken oder rechten Adsorber verbunden werden. Zur Zuführung von Gasen, die zum Austreiben des Wassers aus dem Adsorber benötigt werden, dient eine Leitung 18, welche mit den beiden Teilen der Leitung 12 durch die Abzweigung 19 verbunden ist. Die Leitung 19 ist mit einem Dreiwegventil 20 versehen, so daß die Leitung 18 an einen der beiden Türme 11 angeschlossen werden kann. Eine Entnahmeleitung 21 ist mit den Rohrleitungen 13 durch die Zweigleitung 22 verbunden, welche das Ventil 17 umgeht. Mittels des Dreiweghahnes 23 kann das Ausströmen des Waschgases an den Türmen geregelt werden.

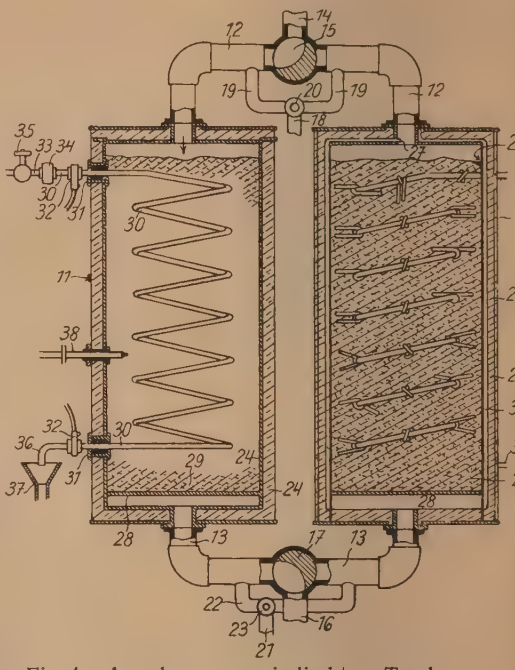


Fig. 4. Anordnung zur indirekten Trocknung von feuchten aktiven Massen.

Der in der Fig. 4 links angeordnete Turm 11 besteht aus einem Metallgehäuse 24, das mit einem Isoliermaterial 25 umgeben ist. Zweckmäßigerweise ordnet man aber im Innern des Turmes 11 zur Auskleidung dieses ein dünnes Metallgehäuse 26 an. Falls die Apparatur mit einem hohen Druck betrieben wird, ist es vorteilhaft, einen oder mehrere Durchlässe 27 vorzunehmen, durch welche der Druck an beiden Seiten des dünnen Behälters ausgeglichen wird. Im unteren Ende des Adsorbers kurz oberhalb seines Bodens ist ein Rost für die Aufnahme des Adsorbens vorgesehen. Das Heizelement besteht aus einer als Heizwiderstand ausgebildeten Rohrschlange 30. Die Enden dieser Rohrschlange sind durch geeignete isolierende und abdichtende Buchsen 31 in den Wandungen der Adsorber 11 geführt und ragen ein Stück aus den Adsorbern heraus. Der Anschluß der Rohrschlange an das elektrische Leitungsnetz erfolgt mittels der Klemmen 32. Das obere Ende der Rohrschlange ist über die Anschlußstelle für die Klemme 32 hinaus weitergeführt und ist mittels der Verbindung 34 an die Kühlmittelleitung 33 angeschlossen. Die durch die Rohrschlange geführte Kühlsole kann mittels Ventil 35 geregelt werden. Das untere Ende der Rohrleitung ist bei 36 nach unten gebogen und endigt oberhalb einer Auslaßleitung 37 mit trichterförmigem Einlauf. Das Thermoelement 38 ragt durch die Wandung des Adsorbers heraus.

Im Betrieb wird das zu trocknende Gas abwärts durch einen der Türme geführt, bis der aktive Stoff

[8]) DRP. 666183, Pittsburgh Research Corp.

mit Feuchtigkeit beladen ist. Dann stellt man die Dreiwegventile 15 und 17 so, daß die Gasleitungen 14 und 16 mit dem anderen Adsorber verbunden werden. Gleichzeitig werden die Ventile 20 und 23 so eingestellt, daß das Spülgas durch den mit Wasserdampf beladenen Adsorber strömt. Hierauf werden die Klemmen 32 an die elektrische Energiequelle angeschlossen, so daß ein Strom durch den Widerstand fließt. Die im aktiven Stoff herrschende Temperatur wird durch das Thermoelement 38 gemessen.

Nach dem Austreiben des Wasserdampfes und Trocknung des Adsorbens wird letzteres mit Hilfe eines durch die Rohrschlange geführten Kühlmittels abgekühlt.

B. Gewinnung von Gasen und Dämpfen.

Das vorstehend beschriebene Verfahren zum Trocknen der bei der Gastrocknung feucht gewordenen aktiven Massen läßt sich in gleicher Weise auch zum Austreiben von adsorbierten Dämpfen bzw. zur Trocknung der ausgedämpften aktiven Stoffen verwenden.

In dem hier besprochenen Zeitabschnitt ist weiter eine von E. Siebert[9]) entwickelte Vorrichtung zum Austragen von Adsorptionsstoffen aus Adsorbern unter Patentschutz gestellt worden. Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist es möglich, das in einem Adsorber befindliche Adsorbens auf eine bestimmte, auf den ganzen Behälterquerschnitt gleichmäßige Höhe so aus dem Adsorber zu entfernen, daß beim Abrutschen der Adsorberteilchen sich die darüber befindliche Menge in allen Teilen derselben mit der gleichen Geschwindigkeit bewegt, so daß eine Vermischung von Teilen aus verschiedenen Querschnittflächen der Adsorberfüllung nicht eintreten kann.

Ein solches Ablassen des aktiven Materials aus bestimmten Zonen, und zwar aus den unteren Schichten des Adsorbens ist notwendig, um das im unteren Teil des Adsorbers befindliche erschöpfte Material zu entfernen, ohne daß eine Vermischung mit dem in höheren Schichten befindlichen, noch nicht erschöpften Material erfolgt.

Um eine solche gleichmäßige Austragung zu erzielen, liegt das Adsorptionsmittel auf durchbrochenen, schräg nach unten in einen am Boden des Adsorbens angeordneten zentralen Austrag mündenden Auflageflächen, z. B. Siebflächen. Zum Austragen des Adsorbens wird ein flüssiges oder gasförmiges Spülmedium, z. B. Wasser, Wasserdampf und Preßluft oder dergleichen in den unteren Teil des Behälters eingeführt, derart, daß ein nach dem zentralen Austrag zu gerichtetes Abspülen der Randpartien des Adsorbens und damit ein gleichmäßiges Absinken der Adsorberfüllung erfolgt. Diese Einführung des Spülmediums in den Adsorber erfolgt zweckmäßig durch ringförmige Schlitze oder auch Einzelöffnungen, z. B. in Form von Düsen.

Eine solche Austragsvorrichtung ist in der Fig. 5 schematisch dargestellt.

Der Adsorber 1 ist unten mit dem Eintrittsstutzen 2 für die zu behandelnden Gase, Dämpfe usw. und oben mit einer Austrittsöffnung 3 für die behandelten Medien versehen. Die aktiven Stoffe 4 ruhen auf durchbrochenen Auflageflächen 5, die schräg nach unten in einen am Boden des Adsorbers angeordneten zentralen Austrag münden. Der Austragstutzen 6 ist durch einen Schieber 7 verschließbar.

[9]) DRP. 658109, Metallgesellschaft A. G.

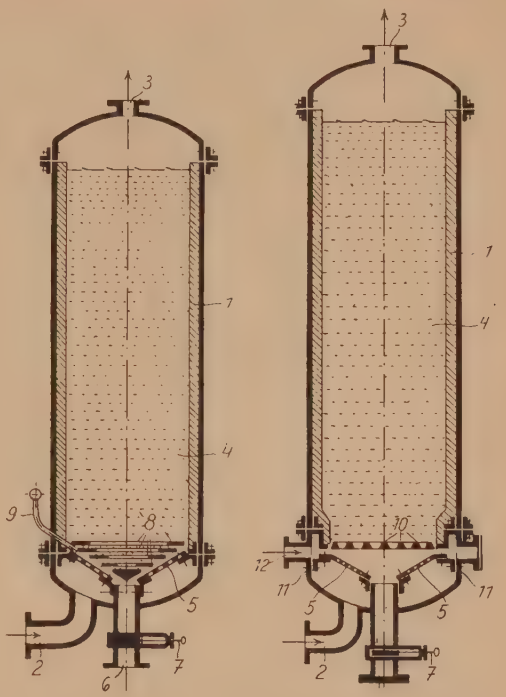


Fig. 5. Vorrichtung zum Austragen erschöpfter aktiver Stoffe.

Im unteren Teil des Adsorbers sind übereinanderliegende ringförmige Einbauten 8 mit nach unten zu abnehmendem Durchmesser angeordnet. Weiterhin ist eine Düse 9 vorgesehen, mittels der ein gasförmiges oder flüssiges Spülmittel in den Zwischenraum zwischen den ringförmigen Einbauten 8 und der schrägen Auflagefläche 5 für das Adsorbens eingeführt werden kann. Das Spülmittel tritt durch die Düse 9 in das Innere des Adsorbens ein und spült die Endschichten des Adsorbens bei geöffnetem Schieber 7 nach dem Auslaß 6.

C. Wasserreinigung.

Die im Prinzip erstmals von O. Koenig[10]) im Elbwasserwerk der Stadt Magdeburg entwickelte Arbeitsweise, bei welcher pulverförmige Aktivkohle gemeinsam mit Sand in Sandfiltern zur Reinigung von Wasser benützt wurde, hat M. Jaenicke[11]) zu einem technischen Verfahren entwickelt. Bei diesem Verfahren wird die gesamte Menge der zur Anwendung kommenden Aktivkohle zwischen eine mechanisch wirkende Filtermasse, wie Sand, Kleinkies usw. verteilt, verwendet. Diese Aktivkohle kann dabei in der gesamten Menge der Filtermasse oder auch nur in einem Teile dieser, z. B. in der oberen oder unteren Schicht verteilt sein.

Diese gleichzeitige Verwendung von Aktivkohle und Sand empfiehlt sich besonders bei solchen Wäs-

[10]) O. Koenig, Gas und Wasserfach **72**, Nr. 44 (1929).

[11]) DRP. 657159, Carbo Norit Union-Verwaltungs G. m. b. H.

sern, die zusätzliche Verunreinigungen, wie Spuren von Chlorphenol oder Schwefelwasserstoff enthalten.

Die Reinigung von Wasser mit in Sand oder Kies eingebetteter Aktivkohle kann sowohl in Schnellsand- als auch in Langsamfiltern erfolgen und in der verschiedensten Art durchgeführt werden.

Die mit Kohle und Sand erzielte reinigende Wirkung solcher Wässer zeigen nachstehende Ausführungsbeispiele.

In ein Sandfilter mit 1 qm Filterfläche und 1 m Sandschichthöhe werden mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 mm/Sek. 2,25 kg pulverförmige Aktivkohle mit 5 cbm Wasser eingeschlämmt. Durch die Einspritzung der Kohle erhöht sich der Filterwiderstand von 7 auf nur 10 cm. An die Kohleeinspeisung anschließend wird durch das Filter ebenfalls von oben nach unten mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ungefähr 0,5 mm/Sek. Wasser gegeben, welches in der ersten Minute etwas kohlehaltig abläuft. Nach 5 Minuten ist dieses jedoch vollkommen blank und kohlefrei, so daß nach dieser Zeit das zu behandelnde Wasser mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 mm/Sek. zwecks Reinigung auf das vorbehandelte Sandfilter gegeben werden kann. Das ursprünglich widerwärtig nach Chlorphenol schmeckende Wasser enthält 0,2 mg/Liter Chlorphenol. Bis zum Geschmacks- und Geruchsdurchbruch können durch das Filter innerhalb 48 Stunden ohne jede Filtriergeschwindigkeit 346 cbm Wasser filtriert werden. Nach Abstellen des Filters werden die darin befindliche Kohle und die in dem Sandfilter aus dem Wasser abgeschiedenen Verunreinigungen durch Rückspülen beseitigt, worauf das Sandfilter von neuem mit Kohle beschickt wird.

Zur Entfernung von Spuren von Schwefelwasserstoff aus Wasser werden z. B. in ein Sandfilter von 1 qm Filterfläche und einer 1 m hohen Sandschicht unter Durchharken der obersten 10 cm der Sandschicht mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,2 cm/Sek. und einer Strömungsrichtung von oben nach unten 1,2 kg pulverförmige Aktivkohle mit etwa 0,3 cbm Wasser eingeschlämmt. Anschließend wird durch das Filter mit gleicher Strömungsgeschwindigkeit ein etwa 10 mg/Liter Schwefelwasserstoff und 6 mg/Liter Luftsauerstoff enthaltendes Wasser filtriert. Nach Verwerfung des anfänglichen Trübl aufes ist das Wasser völlig klar und frei von Schwefelwasserstoff. Ein Durchbruch des Schwefelwasserstoffes im Filtrat konnte in einer Konzentration von 0,05 mg/Liter, das sind rund 0,5 Proz. der ursprünglichen Konzentration nach 20 Stunden Filterung, nachdem rund 150 cbm Wasser das Filter passiert hatten, nachgewiesen werden. Die 1,2 kg der Aktivkohle haben dabei gleichzeitig 1,4 kg, d. h. 118 Proz. ihres Gewichtes, an Schwefel aufgenommen.

Das Eintragen bzw. die Verteilung der Aktivkohle zwischen den mechanisch wirkenden Filterstoffen kann in verschiedener Weise bewirkt werden. So besteht die Möglichkeit, die aktive Kohle in die Filtermasse, z. B. den Sand, einzuharken oder sie mit den Filtermassen und dem Wasser umzuwälzen und danach in das Filter einzutragen. Auch können sie mit Hilfe des zu behandelnden Wassers eingeschlämmt werden.

Zur besseren und vor allem gleichmäßigeren Verteilung der Aktivkohle in den Sand oder Kies hat G. Bailleul[12]) die Verwendung eines Hohlzinkenrührwerkes vorgeschlagen.

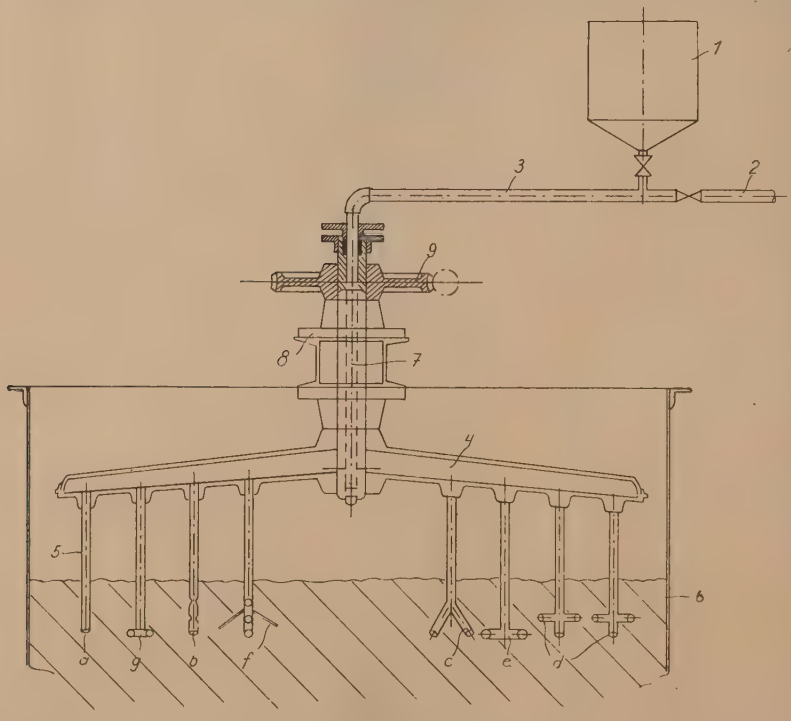


Fig. 6. Hohlzinkenrührwerk zum Eintragen von Aktivkohle in Sandfilter.

Ein solches Rührwerk ist in der Fig. 6 schematisch dargestellt.

In der Fig. 6 stellt 1 einen Vorratsbehälter für die feinkörnige oder pulverförmige Aktivkohle dar. 2 ist eine Spülwasserzuleitung, mit deren Hilfe die Aktivkohle des Vorratsbehälters 1 über Leitung 3 in die hohlen Rührzähne 5 in die Filterschicht 6 gespült wird. Zweckmäßig befindet sich die aktive Kohle schon in wässeriger Suspension in dem Vorratsbehälter 1, der zweckmäßig als Rührbehälter ausgebildet ist. Die hohlen Rührarme sind in der hohlen Achse 7 befestigt, die in dem Lagergehäuse drehbar angeordnet ist. Als Antrieb ist ein Schneckenradantrieb 9 vorgesehen. Um die Aktivkohle in die verschiedenen Tiefen der Filterschicht bringen zu können, sind die Rührarme weiterhin zweck-

[12]) DRP. 657819, Carbo Norit Union-Verwaltungs G. m. b. H.

mäßig heb- und senkbar angeordnet. Die Hohlzinken können in verschiedenen Formen ausgeführt sein. So kann z. B. an ihren unteren Enden nur ein Auslaß a oder es können mehrere Auslässe b angebracht sein. Die Rührzinken können weiterhin verzweigt sein, ebenso wie die untere Austrittsöffnung der hohlen Rührzinken beliebig geformt sein kann.

D. Reinigung und Gewinnung von Mineralöl.

Die Gewinnung von Mineralölen aus Erdölrückstände (Pacura) führt mit den bisher bekannten Raffinationsmethoden nicht zu hochwertigen Produkten. Die ältere Methode: Vakuumdestillation und Raffination mit Schwefelsäure liefert, abgesehen von erheblichen Raffinationsverlusten, nur Mineralöle mit verschlechterten Viskositätseigenschaften.

Die gewöhnliche Behandlung mit geringen Mengen oberflächenaktiver Stoffe liefert anderseits unvollständig raffinierte Produkte, welche noch beträchtliche Mengen von asphalt- und harzartigen sowie Oxydations- und Schwefelverbindungen enthalten.

Eine zufriedenstellende Reinigung wird aber nach C. Creanga[13]) erzielt, wenn man die Erdölrückstände mit so großen Mengen Adsorptionsmitteln, wie Kieselgel, aktive Kohle, Bleicherde, vermischt, daß ein trockenes Pulver erhalten wird, aus welchem dann durch Extraktion mit leichten Kohlenwasserstoffen das gereinigte Mineralöl gewonnen werden kann.

Um die Zeit zur Vermischung des Adsorbens mit dem Erdölrückstand zu verkürzen und die Adsorption der Verunreinigungen zu beschleunigen, wird die Mischung auf eine höhere Temperatur erhitzt und unter Umständen auf dieser längere Zeit gehalten.

Zur Durchführung des Verfahrens verfährt man folgendermaßen: Das auf 120 bis 140° erhitzte Ausgangsmaterial wird mit 2 bis 5 Proz. feinpulverigem Neutralisationsmittel gut vermischt und hierauf allmählich mit 200 Proz. porösem Adsorptionsmittel versetzt und innig gemischt, dann wird das erhaltene trockene Pulver 2 Stunden lang auf 120 bis 140° erhitzt. Nach der Abkühlung wird das Mineralöl durch wiederholtes Schütteln mit Leichtbenzin aus der pulverförmigen Masse herausgelöst. Das Pulver wird hierauf von der erhaltenen Lösung durch Filtrieren abgetrennt, das Benzin wird abdestilliert, und die letzten Benzinspuren werden durch überhitzten Wasserdampf bei 150 bis 200° verjagt.

Geht man z. B. von einem Erdölrückstand aus Merisor (Rumänien) aus und behandelt dieses in vorbeschriebener Weise mit 5 Proz. Kalziumoxyd und einer chemisch aktivierten Bleicherde, so beträgt die Ausbeute an raffiniertem Mineralöl 69,5 Proz., bezogen auf die verwandte Pacura.

In dem hier referierten Zeitabschnitt wurde auch ein besonders wirtschaftliches Verfahren zur Rückgewinnung von Paraffin aus den bei der Reinigung von Paraffin anfallenden Bleicherderückständen ausgebildet.

Die Rückgewinnung des von dem genannten Adsorbens zurückgehaltenen Paraffins erfolgte bekanntlich bisher entweder durch Extraktion der paraffinhaltigen Bleicherde mit Lösungsmitteln, wie Benzin, oder durch Kochen der Erde mit Alkali- oder Sodalösungen unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck.

Nach Versuchen von R. Lüben[14]) eignen sich für den gleichen Zweck auch schwache Lösungen von in der Hitze Ammoniak abspaltenden Stoffen. Für die Behandlung solcher paraffinhaltiger Bleicherden kommen etwa 1,5proz. Ammoniumkarbonat- oder 2,5proz. Ammoniumbikarbonatlösungen, aber auch die bei der Braunkohlenverschwelung erhaltenen Generatorschwelwässer in Frage.

Kocht man Paraffin enthaltende Bleicherde mit solchen Lösungen, so trennt sich das Reaktionsgemisch nach dem Erhitzen in mehrere Schichten. Die oberste Schicht enthält das geschmolzene Paraffin, während die entparaffinierte Bleicherde sich am Boden absetzt; beide Schichten sind durch eine wässerige Salzlösung voneinander getrennt.

Zur Extraktion von 500 g paraffinhaltiger Bleicherde, die 42 Proz. eines bei 52 bis 54° schmelzendes Paraffin enthalten, werden $1^1/_2$ Stunde mit 4 Liter einer Lösung, die 1,5 Proz. Ammoniumkarbonat und 0,3 Proz. Ammoniumhydroxyd enthält, gekocht und dann der Ruhe überlassen. Nach dem Erkalten wird das Paraffin von der Lösung als ein zusammenhängender Kuchen abgehoben. Man erhält 182,5 g Paraffin, das sind 87 Proz. des in der Bleicherde enthaltenen Paraffins. Bei der anschließenden Benzolextraktion konnten nur noch 5 Proz. Paraffin gewonnen werden.

Bei der Entparaffinierung von Bleicherderückständen mit der achtfachen Menge Braunkohlengeneratorschwelwasser, welches 0,2 bis 0,4 Gewichtsprozent von Ammoniak abgebenden Salzen enthält, wird eine bis zu 90proz. Gewinnung des Paraffins bewirkt, wenn man den Bleicherdepreßkuchen durch 8 Stunden unter gleichzeitigem Rühren mit Preßluft kocht.

E. Aktive Stoffe als Träger.

Oberflächenaktive Stoffe werden bekanntlich wegen ihrer großen Porosität und Aufsaugevermögen mit besonderem Vorteil als Träger oder Speicher von solchen desinfizierend wirkenden Stoffen verwendet, welche sich als solche schwer handhaben lassen.

Man hat z. B. schon aktive Stoffe als Träger für Chlor oder Brom benützt. Von J. A. Schönthan[15]) wurden nun neuerdings diese Stoffe auch als Träger für das feste Jod vorgeschlagen.

Durch ein an Adsorptionsmitteln gebundenes Jod kann man die Desinfektionskraft dieses Elementes ausnützen, ohne daß die flüchtigen und ätzenden Eigenschaften dieses physiologisch sehr heftig wirksamen Elementes störend in Erscheinung treten.

Um das an den aktiven Stoff gebundene Jod beim Gebrauch frei zu machen, wird das Adsorbat mit einem Brennstoff unmittelbar nach seiner Herstellung vermischt. Durch das Abbrennen des Gemisches wird das Jod in Freiheit gesetzt, und zwar in der hochwirksamen Dampfform.

Als Adsorptionsmittel kommen für den vorliegenden Zweck in Betracht: Aktive Kohle oder Kieselgel und als Brennstoff, Koksgrus, Paraffin, Stearin, Hartspiritus usw.

Mischungen dieser Stoffe kommen in Pulverform oder in Form von Tabletten, Kerzen usw. zur Anwendung.

Oberflächenaktive Stoffe dienen ferner als Träger für solche Reagenzien, die zum Nachweis von Fremdgasen, besonders Kampfgasen, in der Atemluft dienen. Bisher konnte man mit Hilfe dieser oberflächenaktiven Stoffe arsenhaltige Kampfgase nicht nachweisen.

[13]) DRP. 661697, C. Creanga.
[14]) DRP. 647930, R. Lüben.
[15]) DRP. 658724, J. A. Schönthan.

Diese Lücke schließt nun ein von dem Drägerwerk H. & B. Dräger entwickeltes Verfahren[16]).

Nach diesem Verfahren zum Nachweis arsenhaltiger Kampfgase behandelt man das Adsorptionsmittel, durch welches die kampfstoffhaltige Luft hindurchgeleitet werden soll, zuerst mit einem Oxydationsmittel, vorzugsweise mit einer Jodlösung und setzt dann Uranylsalze in wässeriger Lösung zu, worauf beim Vorhandensein arsenhaltiger Kampfstoffe gefärbte Niederschläge entstehen.

Läßt man Luft durch ein Prüfröhrchen streichen, welches eine festgelagerte Schicht eines feinkörnigen Adsorptionsmittels, z. B. Kieselsäuregel, Tonerdegel oder Titanoxydgel enthält, so reichert sich gegebenenfalls der Kampfstoff in oder auf dem Adsorptionsmittel an und kann dann nach der Oxydation mit Jodlösung mit Hilfe von Uranylsalzen nachgewiesen werden. Falls weiße Niederschläge entstehen, ist es zweckmäßig, dunkle Adsorptionsmittel, z. B. aktive Kohle, zu benützen.

[16]) DRP. 663907, Drägerwerk H. & B. Dräger.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 86 und 87

(1939)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (86 oder 87) an, die zweite die Seitenzahl.

Achard, G., Veränderung der Leitfähigkeit einer in einem Viskosimeter befindlichen Erythrozytensuspension. — Einfluß des p_H auf die Leitfähigkeit einer durch ein Kapillarrohr ausfließenden Erythrozytensuspension. R. **87**, 91

— Rechnerischer Ausdruck der Leitfähigkeitskurven von Blutkörperchensuspensionen als Funktion der Zahl dispergierter Elemente und des p_H. R. **87**, 222

Adams, G. A., Die Natur des Hämoglobins in den roten Blutkörperchen. R. **86**, 267

Addison, C. C., s. J. Powney

Alexejew, W. N., Herstellung aktiver Kohlen zur Sorption von Edelgasen. R. **87**, 232

Alexejewski, W. J., und A. S. Sosskind, Sorbierende und katalytische Eigenschaften gegenüber gas- und dampfförmigen Stoffen: Einwirkung von Elektrolytzusätzen auf die katalytische Aktivität von Mangandioxyd. R. **87**, 208

Amat, M., s. J. Ducleaux

Ambard, L., und S. Trautmann, Ungleiche Verteilung der Chlor- und Natriumionen in Eier-Eiweißlösungen. — Faktoren der Verteilung der Cl- und Na-Ionen in Eier-Eiweißlösungen. R. **87**, 92

Amelin, A. G., Vorrichtung zur Bestimmung von Nebeln durch Spritzen. R. **87**, 232

Andejewa, A. J., s. D. A. Schwedow

Andreasen, A. H. M., Das Stäubungsvermögen der Stoffe. O. **86**, 70

Angelari, F., s. K. Endell

Angerer, E. v., Wie lange ist eine für „physikalische Entwicklung nach dem Fixieren" bestimmte Platte zwischen Entwickeln und Fixieren haltbar? R. **87**, 227

Antoniani, Cl., Anwendung der Kryolyse auf Humuskomplexe. R. **87**, 212

Appleyard, E. T. S., Beeinflussung des Widerstandes dünner Metallplatten. R. **87**, 319

Archarow, W. J., Die schützenden Oxydschichten auf Al und anderen Metallen. R. **87**, 321

Ardeen, D. B., s. R. C. Ernst

Ardenne, M. v., Die Keilschnittmethode, ein Weg zur Herstellung von Mikrotomschnitten mit weniger als 10^{-3} mm Dicke. R. **87**, 324

Artenjewa, M. N., s. M. A. Kudrjasewa

Asarow, K. P., und N. Chartschenkowa, Einfluß von Fluor und Aluminiumoxyd auf die Säurewiderstandsfähigkeit von Email. R. **87**, 94

— und N. M. Sserdjakova, Die Eigenschaften von Emailschlicker. R. **87**, 94

Asparjewa, N., P. Solotarew und J. Schilow, Ein Fall der Divinylpolymerisation im elektrischen Wechselfeld. R. **87**, 235

Astbury, W. T., und T. O. Bell, Röntgenographische Untersuchung von Thymonukleinsäure. R. **87**, 224

Aurich, G., s. G. Keppeler

Baew, W. A., s. B. M. Tarejew

Bagdossarja, E. A. I., s. J. S. Bokinik

Bagiński, St., Mikroveraschung. R. **87**, 323

Baier, C. R., Bedeutung der Bakterien für die Bildung oxydischer Eisen- und Manganerze. R. **87**, 220

Bain, J. W. Mc, und T. Woo, Einfluß von Silikaten auf die Wirksamkeit verdünnter, wässeriger Waschmittel zur Bildung thermodynamisch stabiler Kolloidlösungen sonst unlöslicher Farbstoffe. O. **87**, 74

Balai, N., s. V. I. Komarewski

Balarew, D., Dampfspannung und Korngröße. R. **86**, 263

Balls, A. K., und H. Lineweaver, Enzymwirkungen bei niederer Temperatur. R. **87**, 224

Balozet, L., Adsorption des Schafblatternvirus an Aluminiumhydroxyd. Virulenz des Komplexes. Anwendung zur Impfung. R. **87**, 89

Bandel, G., Die chemische Analyse der organischen Kunst- und Lackrohstoffe. R. **87**, 230

Banerjee, T., s. J. C. Ghosh

Bangert, F., Chemische Bemerkung zur deutschen Volksgasmaske. R. **86**, 388

Barwinok, M., s. J. Fridman

Bassett, H. N., Die Wiedergewinnung von Schmieröl. R. **87**, 97

Bate Smith, E. C., Beschleunigende Wirkung von Phosphaten auf die Umwandlung von Kollagen in Gelatine. R. **87**, 228

Bauer, H. A., Grundlagen der Atomphysik. R. 87, 237
— K. H., Chemische Reaktionen des deutschen Arzneibuches. B. 86, 272
Baumgarten, A., s. J. Gerth
Bauduy, C., s. E. Fauré-Fremiet
Baukloh, W., und R. Müller, Die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen-Mangan-Legierungen. R. 86, 268
Beakes, H. L., Trockenfarben gegen direkt dispergierte Farben. R. 87, 227
Beau, S. le, s. E. A. Hauser
Behrens, K. H., s. A. M. Gaudin
Behrman, A. S., und H. Gustafson, Entfernung von Fluor aus Wasser; eine Verbesserung bei der Verwendung von Trikalziumphosphat. R. 86, 397
Beklenischew, J. S., s. L. I. Slonim
Beljankin, D. S., und W. P. Iwanowa, Umwandlungen des Kaolins beim Erhitzen. R. 87, 219
Bell, T. A., s. W. T. Astbury
Bellot, M., s. M. F. Tabourg
Benade, W., Moore, Schlamme, Erden (Peloide). B. 87, 237
Bergerhoff, W., Die Silikose der Bergischen Metallschleifer. R. 86, 136
Bergmann, M., und W. Grassmann, Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation. B. 86, 270
Beukers, W. C. F., s. W. Reinders
Berthier, P., Wirkung der Elektrolyte auf die Oberflächenspannung von Saponinlösungen. R. 86, 387
Besse, L., Experimentale Untersuchung des Falles planer Teilchen in viskösem Medium. R. 86, 388
Bierbrauer, E., Das Pickverfahren, eine neue Aufbereitungsmöglichkeit für grobkörnige Mineralgemische. R. 87, 226
Biltz, H., Experimentelle Einführung in die unorganische Chemie. B. 86, 398
Binet, L., und R. Piédelièvre, Gerinnungsvermögen des getrocknet aufbewahrten Blutes. R. 87, 91
Bircumshaw, L. L., Bildung von Goldsolen in alkalischer Lösung. R. 87, 216
Björnståhl, Y., Die Struktur blauer Goldsole. O. 86, 219
— und O. Snellman, Ein einfaches Couette-Viskosimeter mit Thermostateinrichtung, sowie einige Versuche, damit die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Viskosität anisotroper Flüssigkeiten zu untersuchen. O. 86, 223
Bödler, H., Die Küste der englischen Schichtstufenlandschaft. B. 86, 142
Boelter, L. M. K., s. B. F. Sharpley
Boer, H. J. de, und J. F. H. Custers, Adsorption durch van der Waals'sche Kräfte und Oberflächenstruktur. R. 87, 207
— und G. Heller, Anisotropie der van der Waalsschen Kräfte. R. 87, 208
— und H. H. Kraack, Aktivierte Adsorption von Sauerstoff an Molybdänschichten. R. 87, 207
— s. a. C. J. Dippel und E. J. W. Verwey
Böhme, Fettchemie-Ges., Chemnitz, Eine neue Faserpflanze. R. 86, 396
Boissonnas, Ch. G., und A. J. van der Wyk, Messungen von Polymeren in Lösung: Messungen der Dampfdrucke. R. 87, 100
Bokinik, J. S., Die optische Sensibilisierung in Lösungen: Sensibilisierte Photolyse von wässerigen Silbernitratlösungen in Gegenwart organischer Lösungsmittel. R. 86, 268
— und E. A. I. Bagdossarja, Optische Sensibilisierung von Silberhalogeniden: Entfärbung sensibilisierter Farbstoffe bei der Photolyse von Silberbromid. R. 86, 269
Bolam, T. R., und W. A. Philips, Die Wirkung von Holzkohle auf wässerige Lösungen von Silbernitrat. R. 87, 87
Boller, E. R., s. O. E. Schupp jr.
Bologljubow, K. K., s. S. J. Moissejew
Bond, M. A., und H. O. Puls, Die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung. R. 86, 262
Borglin, J. N., Autoxydation von Terpenen in Petroleumlösung. R. 87, 97
Borodulin, M. W., und M. L. Tamarkina, Anwendbarkeit von Silikat und Glyzerin-Bleiglättekitte für chemische Apparaturen unter Druck. R. 87, 217
Borries, B. v., und E. Ruska, Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskops. R. 86, 391
— — und H. Ruska, Übermikroskopische Bakterienaufnahmen. B. 86, 391
Boshenow, J., Wege zur Verwertung von Kupfer-Nickelschlacken. R. 87, 321
— P., Weißer Portlandzement. R. 87, 321
Bosian, G., Anwendung von Ölemulsionen in ihrer praktischen Bedeutung für die Blumen- und Gemüsegärtnerei. R. 87, 230
Boutaric, A., und M. Engeldinger, Dilatometrische Untersuchungen an einem synthetischen Harz. R. 86, 396
— und M. Roy, Bedeutung der Rolle der molekularen Streuung für das Absorptionsvermögen des Serums für Lichtstrahlungen. R. 87, 92
Bouyoucos, G. J., Wasserverdampfung durch brennenden Alkohol als ein schnelles Mittel zur Wassergehaltsbestimmung in Böden und in Formsanden. R. 86, 390
Bowden, F. P., und L. Leben, Wesen des Gleitens und die Analyse der Reibung. R. 87, 232
Bradley jr., C. A., Messung der Oberflächenspannung viskoser Flüssigkeiten. R. 87, 217
— R. St., Die Reichweite der Oberflächenkräfte. R. 86, 263
— T. F., Trocknende Öle und Harze. Polymere Funktionalität mit Bezug auf die Additionspolymerisation trocknender Öle. R. 87, 97
Brandenburger, K., Glasklare Kunststoffe. R. 87, 96
— Kunststoff-Ratgeber. B. 87, 325
Brauckmeyer, R., und F. Bühl, Nachweis und Erkennung von Methylzellulosen (Tylose) auf Garnen und Geweben. R. 87, 96
Bredereck, H., und R. Mittag, Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. B. 86, 399
Bricard, J., Die Höhe in den natürlichen Nebeln auf dem Gipfel des Puy de Dôme. R. 87, 89
Brintzinger, H., Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen chemische Angriffe beim analytischen Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten. A. R. 86, 16
Brohult, S. V., s. The Svedberg
Brösamle, A., s. F. Seidel
Brown, J. R., und E. A. Hauser, Die chemische Struktur vulkanisierten Kautschuks. R. 87, 228

Bucher, R., Blutplasmakolloidität des alternden und greisen Organismus. R. **87**, 321
Bühl, F., s. R. Brauckmeyer
Bulanki, J. N., Viskositäts- und Oberflächenspannung beim Altern der Gelatine. R. **86**, 264
Bungenberg de Jong, H. G., und J. G. Wakkie, Umladung und Flockung negativer Biokolloide mit Alkaloidsalzen. R. **86**, 392
— I. de Haan und J. G. Wakkie, Ionenwirkung und Wasserpermeabilität. R. **86**, 394
Burgers, W. G., und J. J. A. Ploos van Amstel, Elektronenoptische Beobachtungen an Metalloberflächen. R. **86**, 395
Burke, R. E., Polymerisation. R. **86**, 389
Burowaja, L. N., Fermentative Fällung der Pektine in Obst und Beerensäften. R. **87**, 231
Burstin, H., Neuere physikalisch-chemische Anschauungen auf dem Gebiete der Lagerschmierung. R. **87**, 219
Buy, H. G. du, und R. A. Olson, Protoplasmatische Strömung und Dynamik des Transports durch lebende Zellen. R. **87**, 221

Cameron, A. T., und F. D. White, Ein menschlicher Gallenstein, bestehend aus Kalziumpalmitat. R. **86**, 266
Campbell, J. A., Die Wirkung von Straßenstaub, der von Teerprodukten „befreit" war, auf die Entstehung primärer Lungentumoren bei Mäusen. R. **86**, 136
Cannon, M. R., und M. R. Fenske, Viskositätsmessung. R. **87**, 89
Carey, W. F., und C. J. Stairmand, Analyse der Teilchengröße durch Photographie der Sedimentation. R. **86**, 390
Carlsohn, H., Das chemische Verhalten von Bleicherden. Chemie des Tones. R. **87**, 322
Carman, P. C., Wirksamkeit von Filterhilfsmitteln. R. **87**, 99
Carroll, B. H., s. J. A. Leermakers
Caspersson, T., s. R. Signer
Cauer, H., Versuche über die Beeinflussung des Oxydationswertes der Luft durch künstliche Zerstäubung. R. **86**, 135
Cerf de Mauny, H., Löslichkeit des Cholesterins in dem mit Saponin versetzten Blutserum in vitro. R. **87**, 92
Chalabschi, G. F., s. W. G. Panassjuk
Charin, A. N., P. N. Protassow und I. T. Dejew, Möglichkeit der Gewinnung von H-Permutiten aus Glaukonitsanden. R. **87**, 217
Charriou, A., und S. Valette, Nichtverformbarer Film für die Luftphotographie. R. **87**, 322
Charmandarjan, M. O., und J. L. Kopeliowitsch, Einfluß des gesamten Porenvolums in Silikagelen auf die Adsorption von Schwefeldioxydgas. R. **87**, 232
Chartschenkowa, N., s. K. P. Asarow
Chenoch, M. A., Einfluß der Eisensalze auf die Farbe und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Gelatine. R. **87**, 323
Chenok, M. A., Einfluß der alkalischen Bearbeitung des Rohstoffes auf die Eigenschaften der Gelatine: Einfluß des Zuckers auf die Färbung der Gelatine. R. **86**, 396
Chevallier, A., s. P. Dubouloz
Chintschin, J., und I. I. Kowalewski, Papierunterlagen für photographische Papiere. R. **87**, 230
Chudnowskij, A., Beziehung zwischen der Feuchtigkeit und dem Koeffizienten der Temperaturleitfähigkeit disperser Körper. R. **87**, 210
Chudnowski, A. A., s. A. Courtener
Chudoba, K., Die „grüne" Farbe des Zirkons. R. **87**, 220
Clark, Ch., s. D. G. Dervichian
Clarke, B. L., und H. W. Hermance, Papier als Medium für analytische Reaktionen. Ein Verfahren zur Verwertung von Reagenspapieren für große Mengen flüssiger Lösungen. R. **87**, 218
Clellan, P. P. Mc, s. C. R. Park
Cluzet, J., und P. Ponthus, Einfluß des Äthylalkohols auf die Viskosität der Lösungen osogener Kolloide. — Einfluß der Alkoholkonzentration auf die Stabilität der Lösungen osogener Kolloide. R. **87**, 88
— — Einfluß der Teilchenhydratation auf die Stabilität der Lösungen lyophiler Kolloide. R. **87**, 88
— — Wirkung der radioaktiven Emanationen auf eiweißhaltige Medien. R. **87**, 88
Coelingh, M. B., Optische Untersuchungen über das Flüssigkeit—Dampf-Gleichgewicht in kapillaren Systemen. O. **87**, 251
Cohn, G., und J. A. Hedvall, Die Einwirkung von Bestrahlung auf feste Katalysatoren bei Gasreaktionen. R. **86**, 263
Coler, M. A., s. W. D. Turner
Cordon, T. C., s. S. A. Waksman
Corson, B. B., s. V. N. Ipatieff
Courtener, A., und A. A. Chudnowski, Eine Methode zur Bestimmung der thermischen Konstanten disperser Körper. R. **86**, 265
Cox, A. B., s. J. W. Wark
Cruess, W. V., T. Scott, H. B. Smith und L. M. Cash, Ein Vergleich verschiedener Oberflächenbehandlungen von Zement- und Stahl-Weinbehältern. R. **86**, 270
Custers, J. F. H., s. H. J. de Boer
Czarnecki, E., Lymphagoge Wirkung der Farbstoffe, der Tusche und der koll. Metallösungen. — Schock nach Farbstoffeinspritzungen. Rolle des retikuloendothelialien Systems. R. **87**, 91

Daneš, Wl. Z., Abhängigkeit der Strömung von Benzopurpurinsolen von den Kapillardimensionen. O. **87**, 43
Darsey, V. M., Einfluß der Korrosion auf die Haltbarkeit von Anstrichfilmen (auf Metallflächen). R. **86**, 394
Das, S. R., Röntgenbeugungsuntersuchungen der allotropen Modifikationen des Schwefels. R. **87**, 211
Davenport, H. A., und C. L. Kline, Färbung von Paraffinschnitten mit Protargol. R. **87**, 233
Degkwitz jr., R., Myelinfiguren und die bei ihrer Entstehung auftretenden Drucke. R. **87**, 221
Delage, B., Vergleich der Extrahierbarkeit der Lipoide aus den Globulinen und den Albuminen des Blutserums. R. **87**, 92
Denny, J. J., W. D. Robson und D. A. Irwin, Verhütung von Silikose durch metallisches Aluminium. R. **87**, 232
Déribéré, M., Lumineszenzphänomene und ihre Anwendung in der Kautschukindustrie. R. **87**, 228
Dervichian, D. G., und Ch. Clark, Anwendung der Ringmethode zur Messung von Oberflächenspannungen. R. **86**, 265

Dervichian, D. G., und M. Machaboeuf, Das Bestehen einer monomolekularen Schicht lipoider Substanzen an der Oberfläche der roten Blutkörperchen. R. 87, 222
Derrien, Y., Kochsalz- und Glukoseverteilung zwischen dem Plasma und dem Glaskörper bei Octopus vulgaris Lmk. und Sepia officinalis L. R. 87, 92
Desmaroux, J., Die Wirkung verdünnter Säuren auf Nitrozellulosen: Sterische Hemmung. R. 87, 95
Diebner, K., und E. Grassmann, Künstliche Radioaktivität. B. 87, 325
Dierkes, G., Katalytische, von Eisenverbindungen herrührende Bleichschäden. R. 87, 227
Dieterle, H., Perkolatoren und Perforatoren. O. 86, 31
Dietzel, A., Die Kohlengelbfärbung des Glases. R. 87, 94
— Vergleich des Verhaltens von Schwefel, Selen und Tellur im Glas. R. 87, 94
Dippel, C. J., und J. H. de Boer, Der lamellare Bau von CaF_2-Schichten und die Cs- und J-Adsorption. R. 87, 208
Djatschenko, P., und T. Wolfson, Die kolloiden Eigenschaften der Tusche. R. 86, 388
Doehner, K., s. A. Küntzel
Doladilhe, M., und M. Mazille, Abtrennung des Globulins aus dem Blut und Isolierung des viskösen Eiweißkörpers. R. 87, 320
Doladilhe, M., Die Antikörpereigenschaft des Hämolysins wird von einer aus dem hämolytischen Serum isolierbaren Substanz ausgeübt. R. 87, 92
Donald, W. T. Mc, Ein brauchbares neues regelndes Schwimmittel für die Schwimmaufbereitung von Nichtsulfiden. R. 87, 93
Dönges, Ph., Der „Höhenrauch" der isländischen Ausbrüche von 1783 in Deutschland. R. 87, 233
Donnelly, J. L., Rolle des Wassers in der Metabolie der Glukose. O. 87, 316
Dorsey, N. E., Unterkühlen und Gefrieren von Wasser. R. 87, 220
Doss, K. S. G., Alterung der Oberflächen von Lösungen: Natur der Potentialschranke, welche die Anreicherung der Moleküle des gelösten Stoffes in der Oberfläche von Lösungen behindert. O. 86, 205. — Berechnung der Geschwindigkeit der aktivierten Anreicherung von gelöstem Farbstoff an der Oberfläche von Benzopurpurin 10B-Lösungen. O. 87, 272
Drawert, H., Entstehung der Vakuolenkontraktion nach Vitalfärbung mit Neutralrot. R. 87, 220
— und S. Strugger, Methylenblauspeicherung in Pflanzenzellen. R. 87, 220
Dreher, E., Chemie der Kunststoffe. B. 87, 326
Dubrisay, R., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen. O. 86, 273
Dubouloz, P., und A. Chevallier, Beschreibung eines Ultraviolettspektrophotometers hoher Präzision. R. 86, 265
Duclaux, J., und M. Amat, Ultrafilter abgestufter Porenweite. R. 87, 98
Dungern, M. v., Polarisationsoptik und Feinbau des Fibringerinnsels. R. 87, 224
Dürr, W., s. R. Fricke
Düsing, W., und A. Zincke, Veränderung der Absorption ultraviolett durchlässiger Gläser. R. 87, 94
Dyckerhoff, H., R. Steiner und H. Miehler, Die Gerinnung des Blutes: Die Funktionen des Kalziums. R. 86, 391

Eggleston, G. C., s. W. E. Keck
Eistert, B., Tautomerie und Mesomerie. B. 87, 236
Eitel, W., Neuere Anschauungen über die Konstitution des Glases. R. 87, 226
Elbe, G. v., s. B. Lewis
Emmermann, C., Tannin in photographischen Entwicklern. R. 87, 95
Endell, K., und F. Angeleri, Verdrehungsfähigkeit von Itakolumit, Crummendorfer Quarzschiefer und einigen Sandsteinen. R. 87, 320
Engel, A. L., Anfärbeverfahren zur Unterscheidung von Feldspat und Quarz. R. 87, 219
— Chr., s. H. J. Vonk
Engeldinger, M., s. A. Boutaric
Engelhard, H., und W. Schillke, Die Absorption von Aerosolen in Flüssigkeiten. O. 86, 213
Erbring, H., Quellungs- und Lösungsversuche an Kasein und Stärke in Formamid. O. 87, 308
Ernst, E., Osmose und Quellung und ihre biologische Bedeutung. O. 87, 276
— R. C., D. B. Ardeen, O. K. Schmied und F. M. Tiller, Das Trocknen technischer Feststoffe. R. 87, 99
— R. C., J. W. Ridgway und F. M. Tiller, Praktische Vakuumtrocknung. R. 87, 99
— V., s. K. Weber
Eucken, A., Lehrbuch der chemischen Physik. B. 86, 397
Evans, R. M., und W. T. Hanson, Photographische Entwicklung und das latente Bild. R. 87, 227
Eversole, W. G., und F. S. Thomas, Einfluß von Gelatine auf die Löslichkeit von Thallosalzen in Wasser. R. 87, 213

Fabre, M. R., Anwendung der Elektrodialyse auf toxikologische Untersuchungen. R. 87, 217
Farevaag, P., s. M. C. Molstad
Fast, J. D., Spanlose Formung von Zirkon und Titan. R. 86, 395
Fauré-Fremiet, E., und C. Bauduy, Löslichkeit einiger Kollagene. R. 86, 266
Fawcett, E. W., Molekulardestillation. O. 86, 34
Fedorowa, O. S., s. A. W. Pomfilow
Feitknecht, W., Die α-Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle. R. 87, 320
Felix, K., s. R. Otto
Féry, A., Elektrische Eigenschaften dünner Platinschichten, die durch kathodische Zerstäubung in Luft und anderen Gasen erhalten werden. R. 87, 319
Field, J. E., s. S. D. Gehman
Filippow, M. W., s. A. J. Rabinerson
Finch, G. J., und A. L. Williams, Struktur des galvanisch abgeschiedenen Nickels. R. 87, 209
Finkey, J., Das Maximum der Adsorption. R. 87, 93
Fisher, R. A., und J. R. Platt, Niederschlag von Schichten gleichförmiger Dicke für Interferometerspiegel. R. 87, 209

Flood, H., und L. Tronstad, Tröpfchenbildung in übersättigtem D_2O-Dampf. Oberflächenspannung von D_2O. R. **87**, 207
Flores, G., Entstehung der vulkanischen und meteoritischen Pisolithe. R. **87**, 220
Fokina, N. S., Beiprozeß der Kollagenfaser der Haut. R. **86**, 269
— Einwirkung von Ascherprozessen auf die feine Struktur und die physikalisch mechanischen Eigenschaften der Kollagenfasern. R. **86**, 269
— Strukturänderung der Kollagenfaser beim Aschern mit Mischungen von Kalk und Schwefelnatrium. R. **86**, 269
Fonrobert, E., Neuzeitliche Lackrohstoffe für Metall-Lackierung. R. **87**, 97
Fordiman, E. B., und V. A. Kargin, Änderung des ζ-Potentials bei der Koagulation der Arsensulfid- und Silbersole mit Elektrolyten. R. **87**, 213
Forman, D. B., s. B. S. Garvey jr.
Fouretier, G., Fällung von Trikalziumphosphat und Hydroxylapatit. R. **86**, 135
Frey-Wyssling, A., Submikroskopische Morphologie des Protoplasmas und seiner Derivate. B. **86**, 398
Frédéric, S., s. A. Pinkus
Fricke, R., W. Dürr und E. Gwinner, Eine thermodynamische und röntgenographische Erfassung des Hedvall-Effektes. R. **86**, 265; **87**, 220
Fridman, J., und M. Barwinok, Elektrostatik der Kolloide. R. **86**, 388
Fritz, F., Leinöl-Ersatzstoffe. Kunstharze, Natur- und Kunststoffe, Öle, Firnisse usw. R. **86**, 400
Fuchs, N. A., Bestimmung der Dispersität von Schwefelsäurenebel. R. **86**, 397
Fukuroi, T., Leitfähigkeitssteigerung durch Belichtung bei dünnen Metallfilmen. R. **87**, 209
— Lichtabsorption von Metallfilmen bei tiefen Temperaturen. R. **87**, 209
— Schrägreflexion des Lichtes an auf kalten Glas- und Zinnfolienoberflächen niedergeschlagenen Hg-Filmen. R. **87**, 209
Funk, H., Darstellung der Metalle im Laboratorium. B. **87**, 237

Gabran, O., Abscheidung von Aerosolen aus Schnee und Hagel. R. **87**, 220
Ganzinger, K., Alkaloidwirkungen auf Symphoricarpuszellen. R. **86**, 393
Gapon, J. N., Adsorption organischer Säuren durch Silikagel. R. **86**, 390
Garner, Bitumenemulsionen im Straßenbau. B. **87**, 238
Garvey jr., B. S., und D. B. Forman, Chemie der Weichkautschuk-Vulkanisation. Reversion und Nichtreversion in Mischungen niedrigen Schwefelgehaltes. R. **86**, 395
Gaudin, A. M., und K. H. Behrens, Die Lösung einer Manganaufbereitungsaufgabe. R. **87**, 225
— und Mc Glasham, Schwefelsilber-Mineralien. Ihre Erkennung durch selektive iridiszierende Filme. R. **86**, 263
Gavoret, J., Der isoelektrische Punkt der Zellulose. Adsorption und Quellung. R. **87**, 95
— Adsorption und Quellung der α-Zellulose. R. **87**, 96
Geffcken, W., Der Angriff alkalischer Lösungen auf Glas und seine Beeinflussung durch gelöste Ionen. O. **86**, 11
Geffcken, W., Dispersionsfilter nach Christiansen zur Herstellung lichtstarker und trennscharfer Monochromatoren. O. **86**, 55
Gehenio, P. M., s. B. J. Luyet
Gehman, S. D., und J. E. Field, Die kolloide Struktur von in Lösung befindlichem Kautschuk. Der Einfluß von Fällungsmitteln. R. **86**, 395
Gerassimoff, A., Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche von geschmolzenem Silber. R. **87**, 207
Gerhardt, G. W., s. G. H. Young
Gerstel, G., Vergleichende Untersuchungen an Staublungen: Aluminiumoxydgehalt der Lungen von 128 Staubkranken. R. **86**, 136
Gerth, J., A. Baumgarten und W. Prüfer, Schwimmaufbereitung von Eisenglanz. R. **87**, 93
Ghosh, J. C., und T. Banerjee, Mechanismus photochemischer Reaktionen an einigen anorganischen Kolloiden. Einfluß des Lichtes in verschiedenen zirkularpolarisierten Zuständen. S.-R. **86**, 372
Giese, K., s. U. Hofmann
Girard, P., und N. Marinesco, Ultrasonore Zentrifuge. R. **87**, 89
Glaser, R. W., und R. W. G. Wyckoff, Homogene schwere Substanzen aus gesunden Geweben. R. **86**, 266
Glasham, Mc., s. A. M. Gaudin
Glasow, N. J., Einfluß von Adsorptionsschichten auf die Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers. R. **86**, 264
Glebow, S. W., und A. K. Karklit, Gepreßter Vielfachschamott. R. **86**, 395
Glembotzki, W. A., Flotation von Baryt in der Ssalaischen Anreicherungsfabrik. R. **86**, 394
Glemser, O., und E. Gwinner, Eine neue ferromagnetische Modifikation des Eisen(III)oxyds. R. **87**, 213
Glikman, S. A., Pektinhydrosole und Organosole der Zelluloseester. R. **86**, 390
— Einfluß von Elektrolyten auf die Viskosität von Nitrozellulose. R. **87**, 96
— Koagulationsmechanismus von Solen der Zelluloseester. R. **87**, 96
Gliszcinski, S. v., s. E. Stoicovici
Goetz, A., und S. Scott-Goetz, Das Verglasen einzelliger Organismen. R. **86**, 139
Golowtschikow, I., s. J. Ossnoss
Gorodezki, M. J., Flotation des Scheelits. R. **87**, 321
Grassmann, E., s. K. Diebner
Grassmann, W., s. M. Bergmann
Gratia, A., und P. Nélis, Ultrazentrifugierung des Staphylotoxins und des antistaphylotoxischen Serums. R. **87**, 92
Grimm, H. G., Cl. Peters und H. Wolff, Neuartige Mischkristalle. R. **87**, 219
Groot jr., G. J. de, On the mechanism of periodic movements of variation. B. **87**, 240
Guinier, A., Untersuchung kleiner Teilchen und kolloider Lösungen mit Hilfe nur in sehr kleinem Winkel abgebeugter Röntgenstrahlen. R. **86**, 135
— Anwendung der Streuung der Röntgenstrahlen in sehr kleinem Winkel auf die Untersuchung feiner Teilchen und kolloider Suspensionen. R. **86**, 265
Gurwitsch, L. E., Sedimentation eines zusammenfließenden Nebels. R. **87**, 232
Gustafson, H., s. A. S. Behrman
Gwinner, E., s. O. Glemser

Haan, I. de, s. H. G. Bungenberg de Jong
Haayman, P. W., s. J. H. C. Merckel
Haevecker, H., Kolloidchemie des Mehles, Teiges und Brotes. S.-R. **87**, 199
Hagenguth, K., Ein einfacher Schnelldialysator. R. **87**, 233
Hägglund, E., Holzchemie. B. **87**, 103
Halla, F., Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe. B. **87**, 324
Hammer, C., Kristallkeime. R. **87**, 220
Hanrez, P., s. A. Pinkus
Hanson, W. T., s. R. M. Evans
Hardesty, J. O., und W. H. Ross, Faktoren zur Beeinflussung der Kornbildung von Düngesalzmischungen. R. **87**, 99
Harris, E. E., E. A. Parker, E. C. Sherrard und G. L. Clark, Eine Röntgenstrahlenuntersuchung des Lignins und seine Bedeutung für die Struktur der lebenden Materie. R. **87**, 90
Hartley, G. S., Überführungszahlen langkettiger Paraffinsalze in wässerigen Lösungen. R. **87**, 216
Hartmann, Die Verhütung von Silikoseerkrankungen in der Porzellanindustrie. R. **87**, 320
Hasebroek, K., Physikalische Chemie und peripherer Blutkreislauf. R. **87**, 223
Haul, R., s. A. Winkel
Haurowitz, F., Fortschritte der Biochemie. B. **87**, 101
Hauser, E. A., und D. S. le Beau, Die allgemeine Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße. O. **86**, 105
— und J. E. Lynn, Chemie und Physik der Kolloide in Experimenten. R. **87**, 212
— s. a. J. R. Brown
Hayasi, K., Bestimmung von Kalzium im Mantel der Mollusken. R. **87**, 233
Hazel, F., Wanderungsgeschwindigkeit der kolloiden Kieselsäure. R. **87**, 212
Hazlehurst, T. H., und H. A. Neville, Flüssige Tropfen auf Flüssigkeitsoberflächen. R. **86**, 135; **87**, 207
Hebberling, H., Die neuen Werkstoffe im Farbenhandel. B. **87**, 239
Hedvall, J. A., und O. Weiler, Löslichkeit von Quarz oder Flintstein nach der Einwirkung von Wasser oder Sodalösungen unter Druck. R. **87**, 88
— s. a. G. Cohn
Heiß, R., Die Aufgaben der Kältetechnik in der Bewirtschaftung Deutschlands mit Lebensmitteln. B. **87**, 104
Heller, G., s. J. H. de Boer
— W., und G. Quimfe, Die zwei Orientierungsarten des kolloiden Goethits im magnetischen Feld. R. **87**, 211
— und E. Vassy, Optische Untersuchung der isothermen und nichtisothermen Solgeltransformation. R. **87**, 89
Heintz, E., Das Infrarotspektrum der Eiweißkörper. R. **87**, 223
— s. a. F. Vlès
Heinze, P. N., s. R. Houwink
Hempel, M., s. F. Wever
Hendrich, G., s. R. Scholder
Hennig, Th., Messung der Imprägnierung. R. **87**, 229
Heřčik, F., Morphologische Veränderungen in Alliumzellen nach α-Bestrahlung. R. **87**, 222
Hermance, H. W., s. B. L. Clarke
Herrmann, E., Beziehungen der Kolloidchemie zu Radebeul. R. **87**, 231
Hermans, P. H., Deformationsmechanismus und Feinstruktur der Hydratzellulose: „Mechanische Eigenschaften." O. **86**, 107.
— O. Kratky und P. Platzek, Die Netzstruktur gequollener Hydratzellulose. O. **86**, 245
— und P. Platzek, Neue Ergebnisse über die Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratzellulosegelen. O. **87**, 296
Heyden, Jahrbuch 1937. B. **86**, 400
Hilker, L. D., s. R. Whitaker
Hirsh, F. R., Die Beilby-Schicht auf schwach geschliffenen Quarzkristallen. R. **87**, 220.
Hoffmann, J., Hinweise auf Permanganationen in violetten und rötlichen Apatiten. R. **87**, 320
Hofmann, U., und K. Giese, Kationenaustausch an Tonmineralien. O. **87**, 21
Hofmeier, H., s. P. Nowak
Hofmeister, L., Permeabilität vital gefärbter Pflanzenzellen. R. **87**, 233
— Verschiedene Permeabilitätsreihen bei einer und derselben Zellsorte von Ranunculus repens. R. **86**, 393
Holder, H. G., und E. M. Mackay, Verwendung von Harnstoff bei der Behandlung infizierter Wunden. R. **87**, 224
Holley, C. E., s. D. G. Nicholson
Hollwede, W., und H. H. Weber, Alkalibindung und isoelektrischer Punkt des Myosins. R. **86**, 268
Holzberger, J. H., Erzeugung durchsichtiger Papiere. R. **87**, 229
Hook, A. van, Übersättigung und Bildung von Liesegang'schen Ringen. O. **87**, 125
Hopkins, D. L., Vakuolen und Vakuolentätigkeit bei der marinen Amöbe Flabellula mira Schaeffer und die Natur des Neutralrotsystems bei Protozoen. R. **87**, 221
— F. G., Laktoflavin als ein Sensibilisator bei der photokatalytischen Oxydation der Askorbinsäure. R. **87**, 320
Hopp, H., Mischpolymerisate. R. **87**, 234
Hopwood, F. L., und J. T. Phillips, Wirkung von α-, β- und γ-Strahlen und von Neutronen auf Flüssigkeiten und Gelatine. R. **87**, 216
Houck, R. C., s. S. E. Sheppard
Houwink, R., Korrektionen an den statistischen Theorien zur Erklärung der Hochelastizität von Kautschuk. R. **87**, 228
— Die Viskosität in konzentrierter Lösung. R. **87**, 235
— und Ph. N. Heinze, Prüfung von Kunstharzen mit dem Plastometer. R. **87**, 217
— — Plastometrie synthetischer Harze. R. **87**, 235
Howell, B. F., und Ch. Lochmann, Vorkommen von Bleiglanz im kambrischen Kalkstein der mittleren und westlichen Vereinigten Staaten. R. **87**, 89
Hubard, St. S., Löslichkeit von Kalziumbikarbonat. R. **87**, 216
Hutino, K., s. J. Sakurada

Ignatjew, A. M., Gewinnung von Kautschuk aus kautschukähnlichen Pflanzen. R. **87**, 228
Imre, L., Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen. O. **87**, 12

Ingels, M., Klimatisierungsanlagen; Entwurf, Auswahl und Wirksamkeit. R. **86**, 270
Ingmanson, J. H., und A. R. Kemp, Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsmechanismus von Kautschuk. R. **86**, 269
Ipatieff, V. N., und B. B. Corson, Olefin-Hydrierung. Selektive Hydrierung durch einen Nickelkatalysator in Gegenwart von Aromaten. R. **86**, 389
— — Benzinraffination mit einem Katalysator aus fester Phosphorsäure. R. **87**, 216
Ipsen, C., s. J. Newton
Isemura, T., Kalziumphosphatbänderung im Kieselsäuregel. R. **86**, 389
— Silberchromatbänder in Kieselsäuregel. R. **86**, 389
Iwanowa, L. P., s. S. J. Moissejew
— S., Einfluß von Plastifikatoren auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Azetylzellulosefilmen. R. **87**, 230
— W. P., s. D. S. Beljankin, E. Rogowin
Iwantschewa, J. G., und K. M. Komissarowa, Morphologie der Pigmente: Röntgenographische Untersuchungen der Mennige. — Röntgenographische Charakteristik weißer Pigmentfarbstoffe. R. **87**, 226
Iwase, K., s. Y. Oyama

Jacobsen, A. E., Physikalische Studie über zweischichtige Farbanstrichsysteme. R. **87**, 97
Jasberg, P., s. W. E. Keck
Jasmatzi, A., Gelatiniertes Papier für Abklatschbilder. R. **87**, 322
Jayaraman, N., Die Farbe des blauen Quarzes der Charnockite von Südindien und des opaleszierenden Quarzgneißes von Mysore. R. **86**, 136
Jefremow, H. L., und W. M. Krassujaskaja, Einfluß einer CaO enthaltenden Glasur auf den Schwund von Porzellan. R. **86**, 395
Jenckel, E., und K. Überreiter, Polystyrolgläser verschiedener Kettenlänge. R. **86**, 140
— und F. Woltmann, Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien. R. **87**, 100
Jensen, A. T., und J. E. Thygessen, Phosphatkonkremente der Harnwege. R. **87**, 223
Jerschow, L. D., Theorie der Beschleunigung des Erhärtungsprozesses von Puzzolanportlandzementen. R. **87**, 321
Jodl, R., Phenolhuminsäuren und natürliche Huminsäuren. R. **87**, 217
Johnston, W. R., Oxydierbarkeit von geröstetem Kaffee. R. **87**, 231
Joly, M., Ausbreitung monomolekularer Oberflächenschichten. R. **87**, 209
Jones, R. V., Herstellung metallischer Filme. R. **87**, 208
Jonnard, R., Prinzip der Titration der Antigene und Antikörper mittels Interferenzrefraktometrie. R. **87**, 92
Joshi, Sh. S., und T. M. Menon, Koagulation von Kolloiden. R. **87**, 212
Joshi, S. S., K. P. Panikkar und S. J. Rao, Die Koagulation von Kolloiden. R. **86**, 264
Juchantzew, W. I., Photoelektrisches Gerät zur Bestimmung der Farbintensität fester und schüttbarer Körper. R. **86**, 265
Judin, B., s. W. Shebrowski

Kaiser, H., und W. Kern, Tyloseemulsionen. R. **87**, 231
Kalauch, K., s. E. Manegold
Kanamaru, K., Alterungsvorgang von Nitrozellulose in verschiedenen Medien. O. **87**, 191
— und T. Takada, Das elektrokinetische Potential: Entstehungsmechanismus der Dipoldoppelschicht und eine Deutung der Coehn'schen Regel. — Das elektrokinetische Potential des Schwefels gegenüber Alkoholen. O. **86**, 77, 86
— T. Kobayasi und M. Seki, Die lyophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate: Abhängigkeit der Grenzflächenladungszahl der Viskose von ihrem Alter. O. **87**, 62
— s. a. T. Takada
Kandelaki, B. S., Äthylate, deren Hydrolyse und der Gelbildungsprozeß. R. **87**, 214
Kapsenberg, G., Ein System von Apparaten für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren. O. **86**, 18
Kargin, W. A., und W. W. Kisselewa, Struktur der Eisenhydroxydsole. R. **86**, 264
— und G. W. Klinowitzkaja, Austauschadsorption der Ionen auf koll. Eisenhydroxyd. R. **86**, 388
— s. a. E. B. Fordiman; R. Tschernitzkaja
Karklit, A. K., s. S. W. Glebow
Kasansky, M. F., Bestimmung der mittleren Teilchengröße in koll. Metall-Lösungen durch Messung der Lichtabsorption in zwei Farben des monochromatischen Lichtes. R. **86**, 265
Kauko, Y., und Y. Välkkilä, Anwendung der Antimonelektrode zu p_H-Messungen bei der Konservierung des Grünfutters. O. **86**, 365
Kausch, O., Das Wasserstoffsuperoxyd. B. **86**, 271
— Handbuch der künstlichen plastischen Massen. B. **87**, 238
Kearby, K., S. S. Kistler und S. Swann jr., Aerogel-Katalysatoren. Überführung von Alkoholen in Amine. R. **86**, 389
Keck, W. E., G. C. Eggleston und W. W. Lowry, Schwimmaufbereitung von Hämatit. R. **87**, 225
— und P. Jasberg, Schwimmaufbereitung von Gips. R. **87**, 93
— — Schwimmaufbereitung von Magnetit. R. **87**, 225
— — und A. E. Schnaufer, Schwimmaufbereitung mit Xanthat-Seifengemischen für Kupfererze. R. **87**, 225
Keler, E. K., Technologie der Herstellung hochwertiger Kaolinerzeugnisse. R. **87**, 95
Keller, R., Die elektrischen Gruppen in Biologie und Medizin. B. **86**, 271
Kemp, A. R., s. J. H. Ingmanson
Keppeler, G., und G. Aurich, Tonmineralien und ihre Wasserbindung im Rohton und im Scherben. R. **87**, 219
Kern, W., Die Polymerisation der monomeren Akrylsäure zu löslichen und unlöslichen Polymeren. R. **86**, 139
— s. a. H. Kaiser
Kershow, F., Maschinen zum Trocknen. R. **87**, 99
Keßler, E., Bestimmung der Dispergierwirkung von Textilhilfsmitteln durch Ermittlung der Kongorubinzahlen. R. **87**, 319
— Anstrichwesen bei der deutschen Reichsbahn. R. **87**, 323

Keys, A., Die scheinbare Permeabilität der Kapillarmembran des Menschen. R. **87**, 320
Kindinger, M., und K. Koller, Die Gaseinsaugung dünner Metallschichten, ein Versuch zur Erklärung der Anomalie der optischen Konstanten. R. **87**, 78, 208
King, E. J., Löslichkeit der Kieselsäure. R. **86**, 138
Kinoshita, M., K. Uchiyama und T. Nakajima, Durchdringen von Licht durch Nebel. R. **87**, 232
Kirkpatrick, G. M., Die Flüssigkeit mitreißende Separatoren. R. **87**, 233
Kirsch, W., s. P. A. Thiessen
Kisselewa, W. W., s. W. A. Kargin
Kistler, S. S., s. K. Kearby
Klein, L., Nachweis und Bedeutung des Vitamin C bei Knochen- und Muskelentwicklung. R. **87**, 324
Klein, V., s. F. Krüger
Kleinhoonte, A., Die Tagesperiodik in der Pflanzenwelt. R. **86**, 267
Klemm, W., Anorganische Chemie. B. **87**, 102
— s. a. L. Kludzynski
Kline, C. L., s. H. A. Davenport
Klingelhöffer, H., und H. Müller, Optische Oberflächenprüfung von Kunststoffen. R. **87**, 235
Klinke, J., Bedeutung des Zellkulturverfahrens für die Entscheidung der Frage der Kälteresistenz bösartiger Geschwulstzellen. R. **87**, 321
Klinow, S. A., und D. J. Ssytschew, Die chemische Widerstandsfähigkeit von harten Filtermaterialien russischer Herkunft und ihre konstruktive Formung. R. **87**, 232
Klinowitzkaja, G. W., s. W. A. Kargin
Kljatschko, I. R., und W. I. Truschlewitsch, Disperse hysteretische Differentialbenetzung und Flotation der Quarzite der Hämatitvarietät von Kriwoi Rog. R. **86**, 394
Kludzynski, L., und W. Klemm, Mineralgerbung, insbesondere Kobaltgerbung. O. **87**, 113
Knödel, G., s. V. Kubelka
Knöll, H., Kapillarsysteme an der Grenzfläche Gas-Flüssigkeit. O. **86**, 1
Kobayasi, T., s. K. Kanamaru
Koch, E., Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung: 11. Tagung. B. **86**, 271
Kochendörfer, A., Neue Fragestellungen und Ergebnisse der Metallkunde. S.-R. **87**, 78
Koepff, H., s. A. Küntzel
Köhler, E., Variationserscheinungen am X-Mosaikvirus. R. **87**, 321
Kolke, Fr., Chlorkautschuk-Anstrichmittel. B. **86**, 272
Kollek, L., Die chemische Widerstandsfähigkeit neuerer Thermoplaste. R. **87**, 100
Koller, K., s. M. Kindinger
Komarewski, V. I., und N. Balai, Dehydropolymerisation von Äthylen. R. **86**, 389
Komissarowa, K. M., s. J. G. Iwantschewa
Komlin, N., und A. Konoplew. Schnellmethoden zur Polymerisation und Oxydation von Leinöl. R. **87**, 230
Komm, E., und G. Wünsche, Neuere klinische Untersuchungsmethoden: Spezielle Methoden zur Harnuntersuchung. R. **87**, 217
Konoplew, A., s. N. Komlin
Kopeliowitsch, J. B., s. M. O. Charmandarjan
Korenkowa, G. A., s. A. S. Korshujew
Korenzwit, A., Extraktion von Agar-Agar und die Methode des Gegenstroms. R. **87**, 98
Korshujew, A. S., G. A. Korenkowa und R. Tscheglokowa, Metallisiertes Papier. R. **87**, 230
Koschelew, F. F., s. A. B. Woinowski
Kowalewski, I. I., s. J. Chintschin
Kowda, W. A., Melioration der Solonetzböden mittels thermischer Dehydratation ihrer Kolloide. R. **86**, 265
Kraack, H. H., s. J. H. de Boer
Krajčinovič, M., und J. Zaljesov, Untersuchung und Bewertung einiger heimischer Tone (Bleicherden) auf ihre Brauchbarkeit zur Raffination mineralischer und vegetabilischer Öle. R. **86**, 397
Kraemer, E. O., Molekulargewichte von Zellulosen und Zellulosederivaten. R. **87**, 96
Krassujaskaja, W. M., s. H. L. Jefremow
Kratky, O., s. P. H. Hermans
Kratz, L., Neuere Arbeiten über Glaselektroden. O. **86**, 51
Krause, A., Hemmung der „Katalase-" und „Peroxydase-"Wirkung des amorphen Eisen(III)hydroxyds. R. **87**, 212
Krauskopf, F. G., s. Th. Moeller
Krautkrämer, J., Optische Konstanten, elektrischer Widerstand und Struktur dünner Metallschichten. R. **87**, 87
Krczil, F., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe. P.-B. **87**, 327
Kriegel, P., Platten- und Rahmen-Filterprozesse. R. **87**, 233
Krischer, O., Trocknung fester Stoffe in Luft. R. **87**, 323
Kristenson, H., s. E. Kylin
Kronmann, J., s. H. Lachs
Krüger, F., und V. Klein, Entgasung von Glasschmelzen durch Schallwellen. R. **87**, 94
Kubelka, V., und G. Knödel, Beziehung zwischen der Quellhöhe und der Menge der aufgenommenen Flüssigkeit von Hautpulver in Säurelösungen. R. **87**, 228
— — Methodik der Quellungsmessungen mit Hautpulver und Gelatine. R. **87**, 229
Kudrjasewa, M. A., und M. N. Artenjewa, Abhängigkeit des Gelierungsvermögens des Pektins von seiner chemischen Zusammensetzung. R. **87**, 231
Kuhn, W., Beziehungen zwischen Konstitution und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Verbindungen. R. **86**, 139
— Molekülkonstellation und Kristallorientierung als Ursachen kautschukähnlicher Elastizität. O. **87**, 3
Kühtz, E. H., s. H. Meltzer
Kulakow, M. A., s. A. S. Rabinersson
Künkele, Blutgruppenuntersuchungen bei Speichelresten aufgeklebter Briefmarken. R. **87**, 223
Küntzel, A., und K. Doehner, Die Verkleisterung der Stärke: Lichtelektrische und ultramikroskopische Analyse der Verkleisterung. — Thermometrische und konduktometrische Messungen in Stärkesuspensionen während der Verkleisterung. O. **86**, 124, 130. — Zusammenhang zwischen Hydratation und Verkleisterung der Stärke. O. **86**, 254. — Einfluß einer Behandlung mit Cr^{III}-Salzen auf die Verkleisterung der Stärke. O. **86**, 254

Küntzel, A., und H. Koepff, Bedeutung der Äschervorbehandlung für die Umwandlung von Kollagen in Gelatine. R. **87**, 229
— — Beurteilung der Gelatine mit Hilfe der AGS-Zahl. R. **87**, 229
Kurz, H., und F. Schuster, Koks. B. **86**, 141
Kylin, E., und H. Kristenson, Entstehung des Serums aus dem koagulierten Blute. R. **87**, 321

Laatsch, W., Bau der Sorptionskomplexe deutscher Bodentypen. R. **87**, 218
Lachs, H., J. Kronman und I. Zurawicki, Heterogenität verschiedener Zellulosearten. O. **87**, 195
Laibach, F., s. R. Otto
Landsteiner, K., L. G. Longsworth und J. van der Scheer, Elektrophoreseversuche mit Eialbuminen und Hämoglobinen. R. **87**, 223
Langedijk, S. L., Methyläthylketon (Butanon). R. **87**, 97
Lapin, P. M., s. S. M. Lipatow
Larsen, E. C., s. G. Schmid
— R. G., Anwendung des Grignard-Reagens beim Studium von Mineralölen. R. **87**, 97
Laschinger, J. E., Schwimmaufbereitungsversuche zur Gewinnung von Gold aus einem oxydischen Kupfererz. R. **87**, 225
Laue, E., Untersuchungen an Pflanzenzellen im Dampfraum. R. **86**, 394
Lavoisier, A. L., Traité élémentaire de chimie. B. **86**, 399
Lawrence, A. S. C., Metallseifen und Gelbildung ihrer Lösungen in Paraffin. R. **87**, 216
Lebedawa, L., s. S. M. Lipatow
Leben, L., s. F. P. Bowden
Lebesgue, J., Fällung von Gold in Kieselsäuregelen. R. **87**, 319
Leenheer, L. de, s. A. Schoep
Leermakers, J. A., B. H. Carroll und C. J. Staud, Spektralempfindlichkeit und Lichtabsorption von farbensensibilisierten photographischen Emulsionen. R. **87**, 227
— — — Verhältnisse der Oberflächen-Farbkonzentration in sensibilisierten photographischen Emulsionen. R. **87**, 227
Lengyel, E., SiO_2-Minerale in den Jaspissen des Tokaj-Hegy-Alja-Gebirges. R. **86**, 136
Lepeschkin, W. W., Anwendung der Methode der isotonischen Konzentrationen bei der Ermittlung von Permeabilitätsänderungen des Pflanzen- und Tierprotoplasmas. R. **86**, 393
— Kolloidchemie des Protoplasmas. B. **86**, 398
— Thermo- und photochemische Prozesse beim Absterben der Zellen. R. **87**, 222
Lepow, S. S., Einige Reaktionen von Schleimpilzprotoplasma auf gewisse Alkaloide und Schneckengifte. R. **87**, 221
Leutritz, J., s. R. E. Waterman
Lewis, B., und G. v. Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases. B. **87**, 104
Licata, F. J., Aluminiumstearat-Schmieren. R. **87**, 97
Liesegang, R. E., Spiralenbildung bei Niederschlägen in Gallerten. O. **87**, 57
Lindner, K., Bisherige Erfahrungen auf dem Gebiete der Gerbung mit polymeren anhydrischen Phosphaten (Koriagengerbung). R. **87**, 227
— Metaphosphate. R. **87**, 323
Lineweaver, H., s. A. K. Balls
Lipatow, S. M., N. W. Stapanowa und R. J. Feldmann, Lyophile Kolloide: Theorie der Gelbildung und der Alterung. R. **86**, 263
— und L. Lebedawa, Lyophile Kolloide: Einfluß der thermischen Bearbeitung auf die Fraktionen der Gelatine. R. **86**, 263
— und P. M. Lapin, Lyophile Kolloide: Theorie ihrer Solvatation. Theorie ihrer Quellung und Lösung. R. **86**, 263
Löbering, J., Kinetik und Viskosität, zwei Probleme bei den Hochpolymeren. R. **86**, 139
— Physikalisch-chemische Betrachtungen über den Spinnprozeß. R. **87**, 208
— Beeinflussung van der Waals'scher Kräfte durch Röntgenstrahlen. R. **87**, 212
Lochmann, Ch., s. B. F. Howell
Loiseleur, J., Veränderungen der Viskosität des Antischlangengiftserums in Gegenwart seines Antigens. R. **87**, 222
Long, B., Einige Eigenschaften der „Schaumgläser". R. **86**, 268
Longsworth, L. G., s. K. Landsteiner
Lottermoser, A., Oberflächenspannung von Seifenlösungen. R. **87**, 98, 230
Lüppo-Cramer, Desensibilisierung durch Silber. R. **86**, 268
— Gradationsveränderung durch Keimvergiftung. R. **87**, 226
Luti, J. J. L., Einfluß tierischer Oberflächenleimung auf die Eigenschaften des Papiers. R. **86**, 396
Luyet, B. J., Vitrifikation organischer Kolloide und des Protoplasmas. R. **86**, 391
— Die Verglasung organischer Kolloide und von Protoplasma. R. **87**, 212
— und P. M. Gehenio, Der doppelte Gefrierpunkt lebender Gewebe. R. **86**, 391
— und G. Thoennes, Nachweis der isotropen Eigenschaften der bei der Temperatur der flüssigen Luft verglasten Zellmassen. R. **87**, 222
Lynn, J. E., s. E. A. Hauser

Macheboeuf, M., und F. Tayeau, Zustand der Lipoide und des Cholesterins im Blutserum; Zerstörung gewisser Lipoideiweißzenapsen und Freimachung ihrer Lipoidsubstanzen durch eine Seife. R. **87**, 92
— s. a. D. G. Dervichian
Machl, R., Einfluß hochfeuerfester Zuschläge auf die Eigenschaften von Kapselmassen. R. **87**, 94
Mackay, E. M., und Ch. R. Schroeder, Virustötende Wirkung wässeriger Harnstofflösungen. R. **87**, 224
— s. a. H. G. Holder
Manegold, E., und K. Kalauch, Kapillarsysteme: Die Wirksamkeit verschiedener Reinigungsmethoden. O. **86**, 93 — Das Dialysenpotential. O. **86**, 186 — Die Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen. O. **86**, 313
Manfred, O., Grundsätzliches zu einer neuzeitlichen Kasein-Kunsthorn-Erzeugung. R. **87**, 234
Marbaker, E. E., s. S. M. Phelps
Marinesco, N., s. P. Girard
Markwood, L. N., Methode zur Entfernung der Basen aus New Jersey-Torf. R. **87**, 100
Masanko, F., Bildung von Kautschuk außerhalb der Assimilationstätigkeit von Tan Ssaghys. R. **87**, 228

Maschmann, E., Bakterienproteasen: Die Proteasen des B. perfringens histolyticus, des Rauschbrandbazillus. Die Anaerabiase der Gasbranderreger. R. **86**, 136, 137
Maslenikowa, G. S., s. E. A. Ostroumov
Masner, L., und V. Samec, Verschiedene Einflüsse der Gerbwirkung von Sulfitzelluloseextrakten. R. **87**, 227
Massterkow, T. A., Einfluß von Kolophonium auf die Schutz- und korrodierenden Eigenschaften von Schutzüberzügen. R. **87**, 230
Mathieu, M., und T. Petitpas, Struktur und Löslichkeit denitrierter Nitrozellulosen. R. **87**, 96
Matsunaga, Y., Änderung der Gitterkonstanten des Fibroins durch vollständiges Trocknen. R. **87**, 223
Mazille, M., Eine irreversible und trockene Elektrodialyse des Blutserums. R. **87**, 218
— s. a. M. Doladilhe
Meiklejohn, A., s. Ch. L. Sutherland
Mellanby, E., und L. Ruzicka, Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. B. **87**, 236
Meltzer, H., und E. H. Kühtz, Ablauf einer experimentellen Entzündung unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen. Spodiogrammuntersuchungen. R. **86**, 267
— — Einfluß der Röntgenbestrahlung auf das anorganische Gewebegerüst der Haut. R. **86**, 267
Menon, T. N., s. Sh. S. Joshi
Menzer, G., Submikroskopische Verzwillingung. R. **87**, 208
Merckel, J. H. C., und P. W. Haayman, Einfluß von Salzen auf den Schmelzpunkt von Gelatinegelen. O. **87**, 59
Merz, A., Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten. B. **87**, 238
Mesthenny, J. F., Nitromethangele von $AlBr_3$. R. **87**, 210
Millen, E. L. Mc, und H. A. Webber, Filtration. — Genauigkeit der Voraussage von Vorgängen technischen Ausmaßes aus Kleinversuchsergebnissen. R. **87**, 99
Miller, M., Das diffusible Kalzium des Serums und der Transsudate im Lebenden. R. **87**, 321
Mitchell, J. S., E. K. Rideal und J. H. Schulman, Wirkung von Spuren von Metallionen auf Einschichten. R. **87**, 319
Mittag, R., s. H. Bredereck
Moeller, Th., und F. G. Krauskopf, Herstellung und Reinigung wässeriger Lanthanhydroxydsole. R. **86**, 135
Moffatt, L. R., s. R. N. Traxler
Moissejew, S. W., Methodik der Herstellung von versilbertem Sand. R. **87**, 98
— Sterilisierungstechnik mittels versilbertem Sand und Faktoren, die die Sterilisierung beeinflussen. R. **87**, 98
— und K. K. Bologljubow, Konservierungsmethoden für Gelatine mit Silberpräparaten im Laboratorium und Herstellungsbedingungen der Leningrader Gelatinefabrik. R. **87**, 98
— und L. P. Iwanowa, Verwendung von Silberpräparaten zur Bekämpfung der Verschimmelung des Fleisches in Kühlkammern. R. **87**, 98
Molinari, R., Reduktionsvermögen des Hauptstromrauches von Tabaken vor und nach der Hydrolyse. R. **87**, 233
Mollet, P., Evaporographie blickt weiter ins Infrarot. R. **87**, 209
Molstad, M. C., P. Farevaag und J. A. Farrell, Verdampfungsgeschwindigkeit über einer freien Wasserfläche unter dem Einfluß eines vertikalen Luftstroms. R. **87**, 99
Monné, L., Experimentell hervorgerufene strukturelle Veränderungen des Golgi-Apparates usw. in Spermatozyten und Spermatiden von Helix lutescens. R. **86**, 394
Monnier, D., B. Suß und E. Briner, Ramanspektren der Akrylsäure und der Methyl- und Äthylester der Methakrylsäure bei verschiedenen Polymerisationsstufen. R. **86**, 139
Morita, N., und T. Titani, Diffusion des an schwerem Wasserstoff sowie schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers durch verdünntes Gelatinegel. R. **86**, 264
Mosebach, G., Einfluß des Lichtes auf die Polarisierung des befruchteten Eies von Cystosira barbata Ag. R. **87**, 221
Mosskwin, B. N., Haftfestigkeit des Silberspiegels auf der Glasoberfläche. R. **86**, 395
Müller, H., s. H. Klingelhöffer
— R., s. W. Baukloh
— W. J., Passivität und Korrosion der Metalle. O. **86**, 150
Münch, E., Statik und Dynamik des schraubigen Baues der Zellwand, besonders des Druck- und Zugholzes. R. **87**, 221

Naoyasu, S., und N. Naruse, Die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen: Einfluß auf die Thixotropie. O. **86**, 102
Narayana, P. Y., Bohrschlamm. R. **87**, 232
Nardin, P., s. J. J. Trillat
Narskich, O. G., s. W. S. Ssaitschuk
Naruse, N., s. S. Naoyasu
Nasarow, A. S., Herstellung von asphaltierter Pappe und Papier und die Herstellung von Bitumenemulsionen. R. **87**, 229
Natanson, S. W., s. A. J. Rabinowitsch
Needs, S. J., Druckeinfluß auf die Viskosität von Schmierfilmen in schwerbelasteten Lagern. R. **87**, 230
Nelis, P., s. A. Gratia
Neurath, H., Reaktionen zwischen Proteinen und Fettsäuren an der Oberfläche wässeriger Lösungen. R. **87**, 208
Neville, H. A., s. T. H. Hazlehurst
Newton, J., und C. Ipsen, Einfluß der Trübedichte bei der Schwimmaufbereitung. R. **87**, 225
— Harvey, E., Methoden zur Messung der Oberflächenkräfte lebender Zellen. R. **86**, 266
Nicholson, D. G., und C. E. Holley jr., Das Trocknen von Leinölfarben. R. **87**, 97
Nielsen, N., Einfluß der Wuchsstoffe auf die Senkungsgeschwindigkeit der Hefe. R. **86**, 393
Niesen, H., Durchlässigkeit von Anstrichfilmen. R. **87**, 209
Nonnenbruch, W., Wasserhaushalt. R. **87**, 320
Nordmann, J., und H. Vertruyen, Das Redoxpufferungsvermögen der Linse nach Einwirkung von Askorbinase. R. **87**, 91
— s. a. P. Reiß
Northen, H. T., Protoplasmatische Strukturen an Spyrogyra. R. **87**, 90
Norton, F. H., und S. Speil, Messung der Teilchengröße von Ton. R. **86**, 390

Nowak, P., und H. Hofmeier, Einfluß kautschukähnlicher Hochpolymerer auf die physikalischen Eigenschaften von Buna-Mischungen. R. 86, 138

Oka, S., Mizellarer Aufbau der Faserstoffe: Mizellenorientierung als Funktion des Dehnungsgrades. O. 86, 242
— Theorie der Doppelbrechung bei nichtkugelförmigen Kolloiden im Ultraschallfelde. O. 87, 37
Okita, T., Eiweißarmer Kautschuk. R. 87, 228
Olson, R. A., s. H. G. du Buy
O'Meara, R. G., und G. D. Coe, Aufbereitung von Schwerspat. R. 87, 93
Ono, S., Photographische Wirksamkeit eines Films aus zerstäubtem Platin. R. 87, 208
Orlowski, J. A., Schamottereiches feuerfestes Material für Stahlgießgeräte. R. 87, 322
Ossnoss, J., I. Golowtschikow und K. Orlow, Gewinnung von Lackleinöl. R. 87, 230
Ostroumow, E. A., Fällung von Nickel- und Kobaltsulfiden im kristallinen Zustand durch H_2S in Gegenwart von Pyridin. R. 87, 217
— und G. S. Maslenikowa, Trennung von Co und Ni von Mn durch H_2S in einer Pyridin und Pyridin-Hydrochlorid enthaltenden Lösung. R. 87, 218
Ostwald, Wo., Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient: Adsorption von Säuren an Kohle. O. 87, 128. — Adsorption von Säuren durch Kohle aus Gemischen von Wasser und organischen Flüssigkeiten. O. 87, 284
— Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität: Einfluß der Ionenspreizung. O. 87, 199
Otto, G., Neutralisation des Chromleders. R. 87, 227
— Wesen der Lederfärberei. Theorie der Färbung tierischer Fasern und Praxis der Färbung pflanzlich gegerbter Leder. R. 87, 227
— R., K. Felix und F. Laibach, Chemie und Physiologie des Eiweißes. B. 86, 140
Owtschinnikowa, J., Herstellung NH_3-freien Wassers mittels Filtrieren durch Permutit. R. 87, 232
Oyama, Y., und K. Iwase, Adsorption von Gas in Form von Blasen. R. 87, 207

Pabst, F., und R. Vieweg, Kunststoffe. B. 87, 326
Païc, M., Eine Glaselektrode für Differentialtitrationen. R. 87, 89
— s. a. J. Vieuchange
Panassjuk, W. G., und G. F. Chalabschi, Die Pektinstoffe des Strohs von Wintergetreide. R. 86, 397
Panikkar, K. P., s. S. S. Joshi
Passynski, A., Kompressibilität und Solvatation von Elektrolytlösungen. R. 86, 389
Park, C. R., und P. P. Mc Clellan, Ruß-Kautschuk-Mischungen. R. 86, 269
Parker, E. A., s. E. E. Harris
Passinsky, A., Theorie des isoelektrischen Punktes der Proteine. R. 86, 264
Patrick, W. A., s. S. Redfern
Pekarek, J., Lokalisation des Silbernitrat-Reduktors an den Chloroplasten. R. 86, 393
Personius, C. J., und P. F. Sharp, Adhäsion der Zellen der Kartoffelknolle unter dem Einfluß der Temperatur. R. 87, 231
Peterlin, A., Bestimmung der Größe und des Achsenverhältnisses ellipsoidförmiger starrer Teilchen aus der inneren Reibung verdünnter Suspensionen. O. 86, 230
Peters, Cl., s. H. G. Grimm
Petitpas, T., s. M. Mathieu
Pezold, E. v., Verwendbarkeit einiger neuer Verdickungen im Zeugdruck. R. 86, 269
Pfeiffer, H. H., Doppelbrechungsmessungen und Strukturveränderungen an mitotischen Spindeln nach Zentrifugalbeschleunigungen. R. 87, 221
Pfestorf, G., Einfluß thermischer Beanspruchungen auf die Eigenschaften der Kunststoffe. R. 87, 234
Phelps, S. M., und E. E. Marbaker, „Karcite", ein neues keramisches Material für die Laobratoriumsausstattung. R. 86, 268
Philips, W. A., s. T. R. Bolam
— J. T., s. F. L. Hopwood
Piédelièvre, R., s. L. Binet
Piettre, M., Die „Superzentrifugierung" in der Kälte muß die Stabilisierung und Sterilisierung der biologischen Flüssigkeiten herbeiführen. R. 87, 99
Pindrik, B. E., s. W. A. Teretschenko
Pinkus, A., S. Frédéric und R. Schepmans, Löslichkeit des Chlorsilbers in wässerigen Lösungen von Silbernitrat. R. 87, 322
— und P. Hanrez, Einfluß der Herstellungsart und der physikalischen Struktur des Chlorsilbers auf seine Löslichkeit. R. 87, 322
— und A. Salomon, Reziproker Ersatz von in Niederschlägen festgehaltenen Elektrolyten. R. 87, 319
Pinten, P., Wasserbeständigkeit der Kunststoffe. R. 87, 234
Platt, J. R., s. R. A. Fischer
Platzek, P., s. P. H. Hermans
Plessing, E., Struktur polierter Metallflächen. R. 87, 207
Ploos van Amstel, J. J. A., s. W. G. Burgers
Plotnikow, J. W., Durchtränkung von Viskosin mit Kautschuklösung und synthetischem Latex. R. 87, 95
Pochil, C. F., T. J. Silbermann und D. L. Talmud, Linearerscheinungen. R. 86, 263
Polson, A., Die Diffusionskonstanten der Proteine. O. 87, 149
Pomfilow, A. W., O. S. Fedorowa und A. S. Shukow, Morphologie der Pigmente: Darstellung der Ergebnisse der mikroskopischen Bestimmung des Dispersitätsgrades. — Dispersität von Berlinerblau. R. 87, 226
Ponder, E., p_H als ein Faktor zur Hämolysebeschleunigung in Systemen Zelle—Taurocholat—Serum. R. 86, 393
Ponthus, P., s. J. Cluzet
Popow, V. P., Einfluß täglicher Zufuhr von Stickstoff und Phosphor auf die Anhäufung hydrophiler Kolloide in der Zuckerrübe. R. 87, 219
— Kolloidchemische Zusammensetzung der Zuckerrübe in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Zufuhr von Nährstoffen. R. 87, 219
Powney, J., C. C. Addison und D. O. Jordan, Eigenschaften von Waschmittellösungen: Einfluß der H-Ionenkonzentration auf die Grenzflächenspannung von Seifenlösungen. Hydrolyse der Seifen, bestimmt durch p_H-Messungen mit der Glaselektrode. — Oberflächenaktivität und kritische Konzentration gesättigter Seifen bei Zurückdrängung der Hydrolyse. — Zweikomponentensysteme von Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln. — Grenzflächenaktivität langkettiger Fettsäuren und ihrer Lösungen in Benzol. R. 87, 215

Prausnitz, P. H., Die Übungen des Schottkursus. O. **86**, 62
Preiss, J. M., Altern von Solen: Chemische Zusammensetzung der kolloiden Phase in Quecksilber-Azetamidsolen. R. **86**, 388
Promnitz sen., O., Trommelmühlen für feinste Naßvermahlungen. B. **86**, 142
Protassow, P. N., s. A. N. Charin
Pulkki, L. H., Teilchengröße in Beziehung zu den Mehleigenschaften und die Stärkezellen des Weizens. R. **87**, 231
Puls, H. O., Die Oberflächenspannung einer bewegten Hg-Schicht. R. **86**, 262
— s. a. M. A. Bond
Purushotham, A., Änderung der Trübung während der Flockung von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösungen. O. **86**, 361

Quehl, K., Theorie des Knitterns und Knitterfestmachens. R. **87**, 229
Quimfe, G., s. W. Heller

Raalf-Troisdorf, Die mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften der Kunststoffe. R. **87**, 235
Rabinerson, A. J., und M. W. Filippow, Emission kurzer ultravioletter Strahlen beim Strukturbildungsprozeß. R. **86**, 390
Rabinersson, A. S., und M. A. Kulakow, Strukturbildung von Solen der merkurierten Sulfosalizylsäure. R. **87**, 214
Rabinowitsch, A. J., und S. W. Natanson, Optische Sensibilisation der Silbersalze. R. **87**, 95
— S. A., Blasen in Gießschlickern. R. **87**, 322
Rădulescŭ, D., und F. Rădulescŭ, Die Eigenschaften paukimolekularer Flüssigkeitsschichten. O. **87**, 241
— F., Parachor, Desorptionsisotherme und Molekularradius. O. **87**, 280
Raduschkewitsch, L. W., Die Größe des Koagulationskoeffizienten von NH_4Cl-Rauchen. R. **87**, 232
Ralston, O. C., Die Flotation und Anreicherung nichtmetallischer Mineralien. R. **87**, 211
Raman, C. V., und K. Subbaramiah, Interferenzmodelle mit Liesegang'schen Ringen. R. **87**, 215
Ramsden, W., Koagulation durch Scherung und Gefrieren. R. **87**, 319
Rapkine, L., Die chemischen Prozesse während der Zellteilung. R. **87**, 320
Redfern, S., und W. A. Patrick, Verteilung gelöster Stoffe im Kieselsäuregel. R. **87**, 212
Rehpinder, P., s. A. A. Tropeznikow
Reinders, W., und W. C. F. Beukers, Die physikalische Entwicklung des latenten Bildes. R. **87**, 322
Reiß, P., und J. Nordmann, Das p_H der Linse beim Naphthalinstar des Kaninchens. R. **87**, 91
Remenikowa, E. L., s. W. W. Ssadikow
Ridgway, J. W., s. R. C. Ernst
Rinse, J., W. H. G. Wiebols und H. V. Takes, Das Quellen von Öl—Lack-Filmen in Wasser. R. **87**, 97
Robertson, J. D., Kalziumstoffwechsel des Krebses Carcinus Maenas Pennant. R. **86**, 266
Robson, W. D., s. J. J. Denny
Roelig, Technische Anwendungen von Buna in der chemischen Industrie. R. **87**, 95
Rogowin, E., und W. Iwanowa, Auflösungsprozeß der Zelluloseester: Einfluß der Intensität der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen des Lösungsmittels auf die integrale Lösungswärme der Zelluloseester. R. **86**, 270
Roll, F., Gefügezonungen in gegossenen Werkstoffen. R. **86**, 265
Rondoni, P., Nephelometrische Serumuntersuchungen. R. **87**, 224
Rosenberg, P., Verfahren zur Verminderung des Klebens von Quecksilber an Kapillaren. R. **87**, 218
Rosenmann, M., Einfluß der Vitamine auf die Fibrinolyse und Blutgerinnung. R. **86**, 391
Ross, W. H., s. J. O. Hardesty
Rousseaux, E., Ein an nicht dialysierbare Eiweißkomplexe des Blutes und des Harns Krebskranker gebundenes Melanin. R. **87**, 92
Roy, M., s. A. Boutaric
Ruess, J., Neue Experimentaluntersuchungen über die aufteilende Wirkung des Frostes auf Tonsuspensionen. R. **87**, 220
Rugi, U., Charakteristik einer für die Physiologie der Zellstreckung wichtigen Intermizellarsubstanz pflanzlicher Membranen. R. **86**, 391
Ruska, E., s. B. v. Borries
Ruzicka, L., s. E. Mellanby
Ryshik, R. L., s. A. N. Warschawski

Sadron, Ch., Dynamische Doppelbrechung der Kolloide, Einfluß des Lösungsmittels. R. **87**, 216
Sakotschikow, A. P., s. A. W. Ssurowaja
Sakurada, J., und K. Hutino, Gitterausweitung der Hydratzellulose durch adsorptive Bindung von Wasser. R. **87**, 223
Salchow, R., s. F. A. M. Wülfinghoff
Salkind, S. J., Einfluß der Temperatur auf die Vermehrung und die mitogenetische Strahlung einer Hefekultur. R. **87**, 320
Salomon, A., s. A. Pinkus
Samec, V., s. L. Masner
Samuel, J. O., Einige Gesichtspunkte über das Ausflocken (von tonhaltigem Schlamm). R. **86**, 138
Sander, F., Die atypischen Bakterienformen, besonders das Problem bakterieller Generationsvorgänge. R. **87**, 91
Sandron, C., s. R. Signer
Sasaki, T., Die Natur des Schaums. R. **86**, 264
Sata, N., Die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen: Einfluß von Ultraschall auf das Drehungsvermögen hochmolekularer Substanzen kolloider Natur. Versuche an Gelatinelösungen. O. **87**, 186
Sawerina, J. D., Sorptionseigenschaften und Charakter der Porosität aktiver aus Zucker nach der Methode der anorganischen Zusätze erhaltener Kohlen. R. **86**, 390
Schabulin, A. N., Ersatz von Schwefel durch Polysulfide. R. **87**, 95
Schams, K., Textilchemie und Textilphysik. B. **87**, 103
Scheminzky, F., „Physiologie" der Traube'schen Ferrozyankupferzelle. R. **87**, 90
— Wirkung des Gasteiner Thermalwassers auf Entwicklung und Altern der Ferrozyankupferzelle. R. **87**, 90
— Aufgaben und Leistungen des Forschungsinstitutes Gastein. R. **87**, 231

Schillke, W., s. H. Engelhard
Schmidt, G., Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Emails. R. **86**, 264
— und E. C. Larsen, Hochfrequenzleitfähigkeit von Kolloidelektrolyten: Übergang vom molekulardispersen zum kolloiden Zustand an seifenähnlichen Solen. R. **87**, 214
— R., Entwicklungsgeschichte der Rohstoffe zur Einführung glastrübender Bestandteile. R. **87**, 322
— W. J., Doppelbrechung und Röntgendiagramme der Nukleinsäure und Feinbau der Chromosomen. R. **86**, 267
Schnurmann, R., Ermittlung der Porenweite keramischer Filter und von Glasfiltern durch die Systeme Luft/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Flüssigkeit. O. **87**, 127
Schoep, A., und L. de Leenheer, Was ist der Gummit? R. **87**, 220
Schöller, R., Gehalt des gasförmigen und des festflüssigen Anteils des Tabakrauches an Zyanwasserstoff. R. **87**, 233
— s. a. A. Wenusch
Scholder, R., und G. Hendrich, Das Verhalten verschiedenen Filtermaterials gegenüber konzentrierten Laugen. A.-R. **86**, 16
Schperisman, W. M., s. B. P. Sseliwanow
Schroeder, Ch. R., s. E. M. Mackay
Schultze, K., Ausblühen der Salze. B. **86**, 272
— Entstehung der Eis- und Salzausblühungen. R. **87**, 219
Schulz, E. O., Grundzüge der Glashüttenkunde. B. **86**, 400
Schupp jr., O. E., und E. R. Boller, Natriumsilikatklebstoffe für Wellpappe. R. **86**, 269
Schuster, F., s. H. Kurz
Schwalbe, C. G., Chemie der Zellulose. B. **87**, 102
Schwarz, A., Oppanol B, ein neuer polymerer Kohlenwasserstoff, Schwarz. R. **87**, 235
Schwedow, D. A., und A. J. Andejewa, Einfluß der Oxydation auf die Flotation sulfidischer Minerale: Sphalerit. R. **86**, 394
Scott-Goetz, S., s. A. Goetz
Scott, T., s. W. V. Cruess
Seastone, C. V., Messungen von Oberflächenfilmen, gebildet durch Hämozyanin, Tabak-Mosaik-Virus, Vaccina und Bacterium Gallinarum. R. **87**, 223
Seebach, F., Die Rolle der Katalysatoren bei der Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten. R. **86**, 140
— Phenolharze. R. **87**, 96
Seitz, F., Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. B. **87**, 102
Seidel, F., und A. Brösamle, Chemische und textilchemische Studien an neuen Textilhilfsmitteln und Farbstoffen. R. **87**, 230
Seki, M., s. K. Kanamaru
Sekiguchi, Y., s. B. Tamamushi
Semerano, G., Labile organische Moleküle und Grenzflächenvorgänge. R. **87**, 207
Sharp, P. F., s. C. J. Personius
Sharpley, B. F., und L. M. K. Boelter, Wasserverdampfung in einem ruhigen Luftraum, ausgehend von einer Oberfläche von 30,5 cm ⌀. R. **87**, 99
Shebrowski, W., und B. Judin, Sadki'scher Asphaltit als neues Rohmaterial für Lacke. R. 86, 270
Shebrowski, W., und G. Ssokolow, Lösungsmittel für Glyptalharze. R. **87**, 235
Sheppard, S. E., und R. C. Houck, Der Einfluß des pH-Wertes auf das Wässern von Filmnegativen. R. **86**, 268
Shuey, R. C., s. V. H. Turkington
Sibuya, H., Wiederherstellung des Bluteiweißes sowie dessen kolloidosmotischen Druckes unter verschiedenen Bedingungen. R. **87**, 224
Siedler, P., und E. Wagner, Zusammenhang zwischen Randwinkel und Schwimmfähigkeit oxydischer Mineralien. R. **87**, 93
Sieper, F., Rohrleitungen aus Glas. O. **86**, 60
Silbermann, T. J., s. C. F. Pochil
Signer, R., T. Caspersson und E. Hammarsten, Form und Größe der Moleküle der Thymonukleinsäure. R. **87**, 216
— und C. Sandron, Eine Deformation gelöster Polystyrolmolekeln beim Strömen. R. **87**, 219
Simon, W., Thermolyse des Glutins. O. **86**, 371
Skaupy, W., Die Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes. P.-B. **86**, 143
Skrjabin, A., Trocknungsprozeß von Torf und anderen dispersen Systemen. R. **87**, 98
Slawnin, G. P., Goldflotation aus den Schlichen. R. **86**, 394
Slonim, L. J., und J. S. Beklenischew, Dehydratation von Erdölemulsionen in elektrischen Feldern hoher Frequenz. R. **87**, 214
Smith, W. F., s. A. P. H. Trivelli
Smorodinzew, I. A., und S. A. Pavlov, Einwirkung von Neutralsalzen auf Kollagen. R. **87**, 323
Snellman, O., s. Y. Björstähl
Söllner, K., Dispergierung fester Körper in Flüssigkeiten durch Ultraschallwellen. R. **87**, 212
Solotarew, P., s. N. Asparjewa
Sommermeyer, K., Die primären Vorgänge bei der biologischen Strahlungswirkung. R. **87**, 224
Sosskind, A. S., s. W. J. Alexejewski
Speil, S., s. F. H. Norton
Speller, F. N., Vorbehandlung von Metallflächen vor dem Farbanstrich. R. **86**, 395
Ssadikow, W. W., und E. L. Remenikowa, Biolyse oder Spaltung der Gelatine durch Reinkulturen lebender Bakterien. R. **86**, 266
Ssaitschuk, W. I., und O. G. Narskich, Koaleszenz der Aerohydrosole mit chemisch hygroskopischen Stoffen. R. **87**, 214
— W. H., und O. G. Narskich, Stabilisierung des Aerohydrosols mit ölähnlichen Stoffen. R. **87**, 214
— W. S., und O. G. Narskich, Bildung eines künstlichen Nebels auf Kernen der Feuchtigkeitskondensation. R. **87**, 232
Sseliwanow, B. P., und W. M. Schperisman, Torsionsviskometer für Schlacken. R. **87**, 217
Sserdjakowa, N. M., s. K. P. Asarow
Ssidjakin, S. A., Die optimale Feuchtigkeit der Torfhydromasse und die Methode zur Bestimmung ihrer Reifheit für ihre Formung. R. **87**, 235
Ssokolow, G., s. W. Shebrowski
Ssurowaja, A. W., und A. P. Sakotschikow, Anwendung der Viskositätsmethode zur Untersuchung der Festigkeit der Faserstoffe. R. **86**, 264
Ssytschew, D. J., s. S. A. Klinow

Stade, G., und H. Staude, Mikrophotographie. B. **87**, 240
Stairmand, C. J., s. W. F. Carey
Stapanowa, N. W., s. S. M. Lipatow
Staude, H., s. G. Stade
Staudinger, H., Aufbau des Kunststoffmoleküls, Bedeutung der Konstitutionsaufklärung: Makromolekulare Verbindungen. R. **87**, 234
Stauff, J., Gleichgewichte zwischen molekularzerteilter und kolloider Substanz in wässerigen Seifenzerteilungen: Hydrolyse fettsaurer Salze. R. **87**, 213
Steiner, G., Die postmortalen Veränderungen des Rindermuskels bei verschiedenen Temperaturen, gemessen an seinem mechanischen Verhalten. R. **87**, 231
— s. H. Dyckerhoff
Stenstrom, W., und I. Vigness, Einige Wirkungen von Strahlung auf Öl. R. **87**, 207
Stewart, W. G., s. A. W. Thomas
Stoicovici, E., und S. v. Gliszcynski, Sphäroidischer Flußspat von Ivigtut. R. **87**, 220
Strugger, S., s. H. Drawert
Stuckert, G. V., Der kolloide Zustand. R. **87**, 213
Stumpf, K. E., Bestimmung der Teilchenzahl aerokolloider Systeme mit dem Spaltultramikroskop und der Verlauf der Aggregation in Aerosolen. O. **86**, 339
Subbaramiah, K., s. C. V. Raman
Suß, B., s. D. Momier
Sutherland, Ch. L., A. Meiklejohn und F. N. R. Price, Gesundheitsschädigung bei einer Gruppe von Arbeitern, die Aluminiumstaub ausgesetzt waren. R. **86**, 266
Suzuki, Ts., Oberflächenaktivität von Alkaloiden. R. **87**, 213
Svedberg, The, und Sv. Brohult, Spaltung des Hämozyaninmoleküls durch ultraviolettes Licht. R. **87**, 216
Svensson, H., Direkte photographische Aufnahme von Elektrophorese-Diagrammen. O. **87**, 181
Swietoslawski, W., Die Natur der vorkritischen Zustände. O. **86**, 145
Swyngedauw, J., Deutung der Besonderheiten der Wanderung gefärbter Ionen in den der Elektrolyse unterworfenen Gelatinegelen. R. **87**, 88
— Mechanismus der Elektroosmose in Gelatine. — Elektroosmose in Gelen isoelektrischer Gelatine. Die Rolle der Ionenhydratation. — Elektroosmose in Gelatine als Funktion der Gelkonzentration und der Natur des gebundenen Ions. — Elektroosmose in Gelen formolisierter und nichtformolisierter Gelatine. R. **87**, 211
— Deutung eines Experimentes von Chanoz und Ponthus über die Elektrolyse von Bichromatgelatine. R. **87**, 319

Tabourg, M. F., und M. Bellot, Einfluß des Lichtes auf die rhythmische Fällung. R. **87**, 217
Taggart, A. F., G. R. M. del Giudice, A. M. Sadler und M. Hassialis, Öl—Luft-Trennung nichtsulfidischer und nichtmetallischer Mineralien. R. **87**, 94
Takada, T., und K. Kanamaru, Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide: Veränderung des ζ-Potentials während des Entbastens der Seide mit Wasser und ihre Beziehung zu den hygroskopischen bzw. färberischen Eigenschaften der Seide. O. **87**, 68
— s. a. K. Kanamaru
Tamamushi, B., und Y. Sekiguchi, Das thixotrope und plastische Verhalten von Suspensionen von Bariumsulfat mit Ton. R. **86**, 264
— Aufbau thixotroper Systeme. R. **87**, 319
Tamarkina, M. L., s. M. W. Borodulin
Tanaka, K., Dünne Kautschukschichten durch Elektronenbeugung. R. **87**, 209
Tarejew, B. M., und W. A. Baew, Die elektrokinetischen Erscheinungen in Dielektriken: Leitfähigkeit der Kolloidsysteme bei verschiedenen Konzentrationen, Temperaturen und Dispersitätsgraden. R. **86**, 388
Tayeau, F., s. M. Macheboeuf
Teller, G. L., Pflanzendiastasen in Beziehung zu der Bildung und Struktur von Stärkekörnern. R. **87**, 321
Teretschenko, W. A., und B. E. Pindrik, Einfluß der Aufnahmefähigkeit von Tonen und der Zusammensetzung des sorbierten Komplexes auf die keramischen Eigenschaften. R. **86**, 264
Thévenet, S., Einfluß der Elektrolyte auf die Viskosität eines Ferrihydrosols. R. **87**, 89
Thieme, E., Einwirkung von Ultraschallwellen auf Lösungen hochpolymerer Substanzen. R. **86**, 389
Thiessen, P. A., und W. Kirsch, Kristallisation des Kautschuks durch Druck. R. **87**, 88
Thoennes, G., s. B. Luyet
Thomas, A. W., und W. G. Stewart, Die Natur von Titanoxyd-Hydrosolen. O. **86**, 279
— F. S., s. W. G. Eversole
— J., Les porphyrines en biologie et en pathologie. B. **86**, 271
Tiede, E., Adsorption bei der präparativen Phosphoreszenzchemie. R. **87**, 218
Titani, T., s. N. Morita
Tourky, A. R., Mechanismus der Aggregation der Kieselsäure aus Natriumsilikatlösungen. R. **87**, 213
Tovborg, A., Ausscheidung von Kalziumfluorid aus übersättigten Lösungen. R. **87**, 216
Traedwell, W. D., Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse. B. **87**, 100
Trautmann, S., s. L. Ambard
Traxler, R. N., und L. R. Moffatt, Das Fließen in Asphalten dargestellt durch das Verfahren wiederholter Penetrationen. R. **86**, 396
Trieschmann, H.-G., s. L. Wolf
Trillat, J. J., und P. Nardin, Einfluß der Temperatur auf die Grenzflächenspannung des Systems Rizinusöl—Wasser. R. **86**, 387
Trivelli, A. P. H., und W. F. Smith, Wirkung von Bromsilber in Jodsilberemulsionen. R. **87**, 322
Tronstad, L., s. H. Flood
Tropeznikow, A. A., und P. Rehbinder, Mechanische Eigenschaften (Viskosität, Festigkeit) von Adsorptionsschichten und ihre Beziehung zu der Molekülfläche und der Natur der Trägerflüssigkeit. R. **87**, 210
Tschernitzkaja, R., und W. Kargin, Chemische Reaktionen zwischen gleichnamig geladenen Kolloiden: Reaktion zwischen dem Sol des V_2O_5 und dem des As_2O_3. — Reaktionen zwischen den Solen des Silberhalogenid und den des Arsen- und Antimonsulfids. R. **87**, 210
Tschernitzkaja, R., und W. Kargin, Chemische Reaktion zwischen gleichnamig geladenen Kolloiden: Reaktionen zwischen kolloiden Lösungen des Schwefels und Quecksilbers. R. **87**, 214

Truschlewitsch, W. I., s. I. R. Kljatschko
Turkington, V. H., R. C. Shuey und L. Shechter, Einfluß von Phenolharzen auf Leinölfilme. R. **87**, 97
Turner, W. D., und M. A. Coler, Elektrische Abscheidung von Kautschuk. R. **87**, 228

Überreiter, K., s. E. Jenckel
Uchiyama, K., s. M. Kinoshita
Ugo, A., s. F. Vlès
Ulich, H., Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. B. **87**, 325
Ulmann, M., Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe. R. **87**, 324
Umrath, K., Das elektrische Potential und Aktionsströme von Valonia macrophysa. R. **87**, 222
Urk, A. Th. van, Kohäsionskräfte von Flüssigkeiten mit einfachen Molekülen und das sog. Stephan-Gesetz. R. **87**, 216
Usher, F. L., Keimgoldsole: Bestimmung der Teilchengröße. R. **87**, 216

Valette, S., s. A. Charriou
Välkkilä, Y., s. Y. Kauko
Vanin, V. I., Das Abkühlen von Glas. R. **87**, 94
Vašiček, A., Künstlich hergestellte Oberflächenschichten auf Glas. O. **86**, 288
Vassy, E., s. W. Heller
Vater, M., Verhalten metallischer Werkstoffe bei Beanspruchung durch Flüssigkeitsschlag. R. **86**, 268
Veil, S., Erscheinungen bei der gleichzeitigen Fällung von Silberbromid und -chromat. R. **87**, 212
Vertruyen, H., s. J. Nordmann
Verwey, E. J. W., und J. H. de Boer, Dilatanz. R. **86**, 388
Vieuchange, J., und M. Paic, Wirkung der Ultrazentrifugierung auf die neutralisierenden Antikörper der Antivakzine-Immunsera. R. **87**, 222
Vieweg, R., Elektrische Messungen an Kunststoffen. R. **87**, 234
— s. a. F. Pabst
Vigness, I., s. W. Stenstrom
Vincke, E., Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. B. **86**, 399
Vlès, F., Technische Bemerkungen zur Spektralanalyse. R. **86**, 265
— Das Problem der molekularen Stabilität als Funktion des p_H. R. **87**, 88
— und E. Heintz, Die Konstruktion des Infrarotspektrums eines Eiweißkörpers durch Summierung der ihn zusammensetzenden Amminosäuren. R. **87**, 222
— A. Ugo, J. Boy, S. Bessières-Kreimer und T. Tatar, Physikochemische Eigenschaften der Gewebe im Zusammenhang mit dem normalen oder krankhaften Zustand des Organismus: Beziehungen zwischen den isoelektrischen Punkten der Muskeln und der Virulenz bakterieller Infektionen. R. **87**, 222
Vonk, H. J., Chr. Engel und C. Engel, Kann durch gallensaure Salze gelöste Ölsäure durch Pergamentpapier diffundieren? R. **86**, 267

Wada, M., Reifung photographischer Emulsionen. R. **87**, 322
Wadsworth, A., und M. C. Pangborn, Die Reaktion von Formaldehyd mit Aminosäuren. R. **87**, 224
Waeser, B., Neuere Patente über anorganische Pflanzenschutzmittel. P.-B. **87**, 105
Wajzer, J., Analyse der glykolytischen Wirkung des Adrenalins. R. **87**, 92
Wakkie, J. G., s. H. G. Bungenberg de Jong
Waksman, S. Q., und T. C. Cordon, Zersetzung isolierten Lignins und Einfluß von Lignin auf die Zersetzung der Zellulose. R. **87**, 219
Wannow, H. A., Untersuchung von Zustandsänderungen der Milch mit Hilfe von Lichtdurchlässigkeitsmessungen. O. **87**, 311
Wark, J. W., und A. B. Cox, Physikalische Chemie der Schwimmaufbereitung: Adsorption von Xanthogenaten durch aktivierte Kohle und Graphit und ihre Beziehung zur Theorie der Schwimmaufbereitung. R. **87**, 93
— — Grundlagen der Schwimmaufbereitung. Einfluß der Temperatur auf die Wirkung von Kupfersulfat, Alkalien und Natriumzyanid auf die Adsorption von Xanthaten an Mineraloberflächen. R. **87**, 225
Warschawski, A. N., und R. L. Ryshik, Kalte und bleifreie Glasuren. R. **87**, 322
Watanabe, S., Peptisation von Ferrihydroxyd durch Ultraschallwellen. R. **87**, 211
Waterman, R. E., J. Leutritz und C. M. Hill, Chemische Studien über Holzkonservierung. R. **87**, 89
Webber, H. A., s. E. L. Mc Millen
— H. H., s. W. Hollwede
Weber, H. H., s. W. Hollwede
— K., Inhibitorwirkungen. Die negative Katalyse in Lösungen. B. **86**, 399
— K., und V. Ernst, Theorie der Desensibilisierung: Adsorption von Farbstoffen. R. **86**, 395
— jr., M., und K. F. Moran, Eine genaue Methode für Siebanalysen. R. **86**, 390
Weier, E., Faktoren, welche die Reduktion des Silbernitrats durch Chloroplasten herbeiführen. R. **86**, 139
Weiler, O., s. J. A. Hedvall
Weismann, O., Eine theoretische und experimentelle Kritik der „bound water-Theorie". R. **87**, 90
Weitzer, J. S., Experimentelle Untersuchungen über die Lichtzerstreuung durch Organosole in Medien mit verschiedenen Brechungskoeffizienten. R. **87**, 214
Weltzien, W., und C. Faust, Messung der Längsquellung von Zellwollen. R. **87**, 323
Wenusch, A., Auftreten von Lävoglukosan im Tabakrauch. R. **87**, 233
— und R. Schöller, Einfluß der Schnittbreite des Tabaks auf die Menge der fest-flüssigen Bestandteile des Hauptstromrauches. R. **87**, 233
Werzin, W., Direkte Beobachtung von 0,2 μ großen Strukturelementen der pflanzlichen Zellwand. R. **87**, 223
Weygand, C., Hans Stobbe zum Gedenken. O. **87**, 1
Whitaker, R., und L. D. Hilker, Viskosität von Eiskrem, hergestellt mit gewöhnlicher und überhitzter Magermilch. R. **87**, 231
White, F. D., s. A. T. Cameron

Whitehouse, A. G. R., Löslichkeit von Kieselsäurestaub und die hemmende Wirkung von zugesetzten Stauben. R. **87**, 212
Wicke, E., Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen. O. **86**, 167, 295
Wiebols, W. H. G., s. J. Rinse
Wiegand, W. B., Die Eigenschaften des kolloiden Kohlenstoffes, vom Standpunkt seines p_H-Wertes aus betrachtet. R. **87**, 210
Wilkerson, V. A., Die Chemie der menschlichen Epidermis. R. **86**, 267
Williams, A. L., s. G. J. Finch
Winkel, A., und R. Haul, Der Aufbau von Oberflächenoxydschichten: Inaktivierung pyrophorer Eisenaerosole durch Oberflächenoxydfilme. R. **86**, 135
Wislicenus, H., Technik der Lebenddurchtränkung (Vergiftung) von Bäumen mit Konservierungsmitteln. R. **86**, 269
Woinowski, A. B., F. F. Koschelew und W. N. Ptoworow, Kautschuk. R. **87**, 228
Wojahn, H., Kurze Einführung in die Galenische Pharmazie. B. **86**, 142
Wolf, J., Glyzerinmethode der Zelloidineinbettung. R. **87**, 324
Wolf, L., und H.-G. Trieschmann, Praktische Einführung in die physikalische Chemie. B. **87**, 236
Wolfson, T., s. P. Djatschenko
Woltmann, F., s. E. Jenckel
Woo, T., s. J. W. Mc Bain
Wrinch, D. M., Struktur des Pepsins. R. **87**, 223
Wülfinghoff, F. A. M., und R. Salchow, Die Vulkanisierkessel, ihr Betrieb und ihr Bau. R. **86**, 395
Würth, K., Bild- und Anstrichschichten. R. **87**, 89
Wünsche, G., s. E. Komm
Wurzschmitt, B., Analytische Anwendungsmöglichkeiten der von Grote-Krekeler und im DRP. 642166 beschriebenen Apparaturen zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in der Technik. O. **86**, 33
Wyckoff, R. W. G., Eine Ultrazentrifugen-Analyse konzentrierter Staphylokokkus-Bakteriophagen-Präparate. R. **86**, 267
— s. a. R. W. Glaser
Wyk, A. J. van der, s. Ch. G. Boissonnas

Yamafuji, K., Katalase-Aktivierung in lebenden Zellen. R. **86**, 266
Yamamoto, Sh., Veränderungen des Gewebseiweißes und dessen kolloidosmotischen Druckes. R. **86**, 267
— T., Einfluß von Kationen in wässerigen Lösungen auf das Wachstum von Kristallen. R. **87**, 220
Young, E. G., Trennung und Kennzeichnung der Proteine des Eiweißes. R. **87**, 321
Young, G. H., G. W. Gerhardt, W. K. Schneider und G. W. Seagren, Filmkontinuität von Überzügen aus synthetischem Harz. R. **86**, 396

Zaljesov, J., s. M. Krajčinovič
Zechmeister, L., Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. B. **87**, 102
Zeiger, K., Kolloidchemische Untersuchungen an Epithelien. R. **87**, 233
Zetkow, W. N., Einfluß des Druckes auf die Festigkeit der Verklebung mit Zelluloidklebstoff. R. **86**, 397
Zetzsche, F., und H. Reinhart, Reduktion der Humussäuren. R. **87**, 217
Ziegelmayer, W., Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung. B. **87**, 336
Zincke, A., s. W. Düsing
Zurawicki, I., s. H. Lachs

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 86 und 87

(1939)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (86 oder 87) an, die zweite die Seitenzahl.

Abklatschbilder auf gelatiniertem Papier, Jasmatzi. R. **87**, 322
Absorption des Lichtes durch Metallfilme bei tiefen Temperaturen, Fukuroi. R. **87**, 209
— ultraviolett durchlässiger Gläser, ihre Veränderung, Düsing u. a. R. **87**, 94
— von Aerosolen in Flüssigkeiten, Engelhard und Schillke. O. **86**, 213
— von Gas in Form von Blasen, Ôyama u. a. R. **87**, 207
Adrenalin, Analyse seiner glykolytischen Wirkung, Wajzer. R. **87**, 92
Adsorption, aktivierte, von Sauerstoff an Molybdänschichten, de Boer u. a. R. **87**, 207
— Austauschadsorption der Ionen auf kolloidem Eisenhydroxyd, Kargin u. a. R. **86**, 388
— bei der präparativen Phosphoreszenzchemie, Tiede. R. **87**, 218
— des Schafblatternvirus an Aluminiumhydroxyd. Virulenz des Komplexes. Anwendung zur Impfung, Balozet. R. **87**, 89
— durch van der Waals'sche Kräfte und Oberflächenstruktur, de Boer u. a. R. **87**, 207
— Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe, Krczil. B. **87**, 327

Adsorption, ihr Maximum, Finkey. R. **87**, 93
— Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen. Imre. O. **87**, 12
— organischer Säuren durch Silikagel, Gapon. R. **86**, 390
— Reziproker Ersatz von in Niederschlägen festgehaltenen Elektrolyten, Pinkus u. a. R. **87**, 319
— untersucht durch Oberflächendruck, Pochil u. a. R. **86**, 263
— von Cs und J an lamellaren CaF_2-Schichten, Dippel u. a. R. **87**, 208
— von Farbstoffen, Weber u. a. R. **86**, 395
— von Sauerstoff an der Oberfläche geschmolzenen Silbers, Gerassimoff. R. **87**, 207
— von Säuren an Kohle. — Adsorption von Säuren durch Kohle aus Gemischen von Wasser und organischen Flüssigkeiten, Ostwald. O. **87**, 128, 284
— von Schwefeldioxydgas durch Silikagele, Charmandarjan u. a. R. **87**, 232

Adsorptionsschichten, ihre mechanischen Eigenschaften und deren Beziehung zu der Molekülfläche und der Natur der Trägerflüssigkeit, Tropeznikow u. a. R. **87**, 210

Aerohydrosol, seine Stabilisierung mit ölähnlichen Stoffen, Ssaitschuk u. a. R. **87**, 214

Aerohydrosole, ihre Koaleszenz mit chemisch hygroskopischen Stoffen, Ssaitschuk u. a. R. **87**, 214

Aerosole. Bestimmung der Teilchenzahl aerokolloider Systeme mit dem Spaltultramikroskop und der Verlauf der Aggregation in Aerosolen, Stumpf. O. **86**, 339
— ihre Abscheidung aus Schnee und Hagel, Gabran. R. **87**, 220
— ihre Absorption in Flüssigkeiten, Engelhard und Schillke. O. **86**, 213

Agar-Agar, seine Extraktion, und die Methode des Gegenstroms, Korenzwit. R. **87**, 98

Akrylsäure, ihre Ramanspektren, und die der Methyl- und Äthylester der Methakrylsäure bei verschiedenen Polymerisationsstufen, Monnier u. a. R. **86**, 139
— monomere, ihre Polymerisation zu löslichen und unlöslichen Polymeren, Kern. R. **86**, 139

Aktive Stoffe, ihre Herstellung und Anwendung, Krczil. P.-B. **87**, 327

Aktivitätskoeffizient und Elektrolytadsorption: Adsorption von Säuren an Kohle. — Adsorption von Säuren durch Kohle aus Gemischen von Wasser und organischen Flüssigkeiten. Ostwald. O. **87**, 128, 284

Alkalische Lösungen, ihr Angriff auf Glas und dessen Beeinflussung durch gelöste Ionen, Geffcken. O. **86**, 11

Alkaloide, ihre Oberflächenaktivität, Suzuki. R. **87**, 213

Alkohole, ihre Überführung in Amine mittels Aerogel-Katalysatoren, Kearby u. a. R. **86**, 389

Altern von Solen: Chemische Zusammensetzung der kolloiden Phase in Quecksilber-Azetamidsolen, Preiss. R. **86**, 388

Alterung. Blutplasmakolloidität des alternden und greisen Organismus, Bucher. R. **87**, 321

Alterung der Oberflächen von Lösungen, Doss. O. **86**, 205; **87**, 272
— ihr Einfluß auf Viskosität und Oberflächenspannung der Gelatine, Bulanki. R. **86**, 264

Alterungsvorgang von Nitrozellulose in verschiedenen Medien, Kanamaru. O. **87**, 191

Aluminium, die schützenden Oxydschichten, Archarow. R. **87**, 321

Aluminiumstaub s. Staub

Aluminiumstearat-Schmieren, Licata. R. **87**, 97

Aminosäuren in Reaktion mit Formaldehyd, Wadsworth. R. **87**, 224

Analyse. Eine genaue Methode für Siebanalysen, Weber u. a. R. **86**, 390
— quantitative, Tabellen und Vorschriften, Traedwell. B. **87**, 100

Analytische Reaktionen mit Papier als Medium. Ein Verfahren zur Verwertung von Reagenspapieren für große Mengen flüssiger Lösungen, Clarke u. a. R. **87**, 218

Anstrich. Vorbehandlung von Metallflächen vor dem Farbanstrich, Speller. R. **86**, 395

Anstrichfilme (auf Metallflächen), Einfluß der Korrosion auf ihre Haltbarkeit, Darsey. R. **86**, 394
— ihre Durchlässigkeit, Niesen. R. **87**, 209

Anstrichwesen bei der Deutschen Reichsbahn, Kessler. R. **87**, 323

Antigene und Antikörper, Prinzip ihrer Titration mittels Interferenzrefraktometrie, Jonnard. R. **87**, 92

Apatite, violette und rötliche, Hinweise auf Permanganationen, Hoffmann. R. **87**, 320

Apparate, chemische, unter Druck, Anwendbarkeit von Silikat und Glyzerin-Bleiglättekitte, Borodulin u. a. R. **87**, 217
— für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren, Kapsenberg. O. **86**, 18
— für Perkolation und Perforation, Dieterle. O. **86**, 31

Apparaturen zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in der Technik, beschrieben von Grote-Krekeler und im DRP. 642166, ihre analytischen Anwendungsmöglichkeiten, Wurzschmitt. O. **86**, 33

Arsensulfid- und Silbersole, Änderung des ζ-Potentials bei ihrer Koagulation mit Elektrolyten, Fordiman u. a. R. **87**, 213

Arzneibuch, deutsches, chemische Reaktionen, Bauer. B. **86**, 272

Askorbinsäure, Laktoflavin als ein Sensibilisator bei ihrer photokatalytischen Oxydation, Hopkins. R. **87**, 320

Asphaltit, Sadki'scher, als neues Rohmaterial für Lacke, Shebrowski u. a. R. **86**, 270

Asphalt. Das Fließen in Asphalten, dargestellt durch das Verfahren wiederholter Penetrationen, Traxler u. a. R. **86**, 396

Äthylate, ihre Hydrolyse und der Gelbildungsprozeß, Kandelaki. R. **87**, 214

Äthylen, seine Dehydropolymerisation, Komarewski u. a. R. **86**, 389

Atomphysik, Grundlagen, Bauer. B. **87**, 237

Aufbereitung grobkörniger Mineralgemische durch das Pickverfahren, Bierbrauer. R. **87**, 226

Auge. Das p_H der Linse beim Naphthalinstar des Kaninchens, Reiss u. a. R. **87**, 91
— Das Redoxpufferungsvermögen der Linse nach Einwirkung von Askorbinase, Nordmann u. a. R. **87**, 91
Ausblühen der Salze, Schultze. B. **86**, 272
Ausblühungen. Entstehung der Eis- und Salz-Ausblühungen, Schultze. R. **87**, 219
Ausflocken tonhaltigen Schlammes, Samuel. R. **86**, 138
Austausch der Kationen an Tonmineralien, Hofmann und Giese. O. **87**, 21
Azetylzellulosefilme, Einfluß von Plastifikatoren auf ihre Eigenschaften, Iwanowa. R. **87**, 230

Bakterien, ihre Bedeutung für die Bildung oxydischer Eisen- und Manganerze, Baier. R. **87**, 220
Bakterienaufnahmen, übermikroskopische, von Borries u. a. R. **86**, 391
Bakterienformen, atypische, besonders das Problem bakterieller Generationsvorgänge, Sander. R. **87**, 91
Bakterienproteasen: Proteasen anaerober Mikroorganismen, des B. perfringens, des B. histolyticus, des Rauchbrandbazillus; die Anaerabiase der Gasbranderreger, Maschmann. R. **86**, 136, 137
Bakteriophagen. Eine Ultrazentrifugen-Analyse von konzentrierten Staphylokokkus-Bakteriophagen-Präparaten, Wyckoff. R. **86**, 267
Baryt, seine Flotation in der Ssalai'schen Anreicherungsfabrik. R. **86**, 394
Bäume, Technik ihrer Lebendurchtränkung (Vergiftung) mit Konservierungsmitteln, Wislicenus. R. **86**, 269
Bauplatten, holzhaltige. B. **87**, 240
Benzinraffination mit einem Katalysator aus fester Phosphorsäure, Ipatieff u. a. R. **87**, 216
Benzopurpurinsole, Abhängigkeit ihrer Strömung von den Kapillardimensionen, Daneš. O. **87**, 43
Berlinerblau, seine Dispersität, Pomfilow u. a. R. **87**, 226
Bild, latentes, seine physikalische Entwicklung, Reinders u. a. R. **87**, 322
Bild- und Anstrichschichten, Würth. R. **87**, 89
Biochemie, Fortschritte, Haurowitz. B. **87**, 101
Biokolloide, negative, ihre Umladung und Flokkung mit Alkaloidsalzen, Bungenberg de Jong u. a. R. **86**, 392
Biologie und Medizin, die elektrischen Gruppen, Keller. B. **86**, 271
Biologische Bedeutung von Osmose und Quellung, Ernst. O. **87**, 276
Bitumenemulsionen, ihre Herstellung, Nasarow. R. **87**, 229
— im Straßenbau, Garner. B. **87**, 238
Bleicherden, ihr chemisches Verhalten. Chemie des Tones, Carlsohn. R. **87**, 322
Bleichschäden, katalytische, herrührend von Eisenverbindungen, Dierkes. R. **87**, 227
Bleiglanz, sein Vorkommen im kambrischen Kalkstein der mittleren und westlichen Vereinigten Staaten, Howell u. a. R. **87**, 89
Blut. Abtrennung des Globulins aus dem Blut und Isolierung des viskösen Eiweißkörpers, Doladilhe u. a. R. **87**, 320
Blut. Die Natur des Hämoglobins in den roten Blutkörperchen, Adams. R. **86**, 267
— Einfluß der Vitamine auf seine Gerinnung und die Fibrinolyse, Rosenmann. R. **86**, 391
— getrocknet aufbewahrt, sein Gerinnungsvermögen, Binet u. a. R. **87**, 91
— seine Gerinnung: Die Funktionen des Kalziums, Dyckerhoff u. a. R. **86**, 391
Bluteiweiß, seine Wiederherstellung sowie die seines kolloidosmotischen Druckes, Sibuya. R. **87**, 224
Blutgruppenuntersuchungen an Speichelresten aufgeklebter Briefmarken, Künkele. R. **87**, 223
Blutkörperchen, rechnerischer Ausdruck der Leitfähigkeit ihrer Suspensionen als Funktion der Zahl dispergierter Elemente und des p_H, Achard. R. **87**, 222
— rote, Bestehen einer monomolekularen Schicht lipoider Substanzen an ihrer Oberfläche, Dervichian u. a. R. **87**, 222
Blutkreislauf, peripherer, und physikalische Chemie, Hasebroek. R. **87**, 223
Blutplasmakolloidität des alternden und greisen Organismus, Bucher. R. **87**, 321
Blutserum. Löslichkeit des Cholesterins in dem mit Saponin versetzten Blutserum in vitro, Cerf de Mauny. R. **87**, 92
— seine irreversible und trockene Elektrodialyse, Mazille. R. **87**, 218
— Vergleich der Extrahierbarkeit der Lipoide aus seinen Globulinen und Albuminen, Delage. R. **87**, 92
— Zustand der Lipoide und des Cholesterins, Macheboeuf. R. **87**, 92
Boden. Bau der Sorptionskomplexe deutscher Bodentypen, Laatsch. R. **87**, 218
— Die Melioration der Solonetzböden mittels thermischer Dehydratation ihrer Kolloide, Kowda. R. **86**, 265
— Wasserverdampfung durch brennenden Alkohol als ein schnelles Mittel zur Wassergehaltsbestimmung in Böden und Formsanden, Bouyoucos. R. **86**, 390
Bohrschlamm, Narayama. R. **87**, 232
Buna, seine technischen Anwendungen in der chemischen Industrie, Roelig. R. **87**, 95
Buna-Mischungen, Einfluß kautschukähnlicher Hochpolymerer auf ihre physikalischen Eigenschaften, Nowak u. a. R. **86**, 138

Chemie, anorganische, Klemm. B. **87**, 102
— elementare Abhandlung, Lavoisier. B. **86**, 399
— organischer Naturstoffe, Fortschritte, Butenandt u. a. B. **87**, 102
— physikalische, kurzes Lehrbuch, Ulich. B. **87**, 325
— physikalische, praktische Einführung, Wolf und Trieschmann. B. **87**, 236
— und Pharmazie, wissenschaftliche Vortragsreihe. Schottkursus. O. **86**, 1
— unorganische, experimententelle Einführung, Biltz. B. **86**, 398
Chemische Forschung im Institut der Kaiserlichen Universität Kyoto seit 10 Jahren. B. **86**, 271
Chloroplasten, Lokalisation des Silbernitrat-Reduktors, Pekarek. R. **86**, 393

Chlorsilber, Einfluß der Herstellungsart und der physikalischen Struktur auf seine Löslichkeit, Pinkus u. a. R. 87, 322
— seine Löslichkeit in wässerigen Lösungen von Silbernitrat, Pinkus u. a. R. 87, 322
Cholesterin, seine Löslichkeit in dem mit Saponin versetzten Blutserum in vitro, Cerf de Mauny. R. 87, 92
Chromosomen, ihr Feinbau, Schmidt. R. 86, 267

Dampfdruckmessungen von Polymeren in Lösung, Boissonnas u. a. R. 87, 100
Dampfspannung und Korngröße, Balarew. R. 86, 263
Desensibilisierung durch Silber, Lüppo-Cramer. R. 86, 268
— Theorie: Adsorption von Farbstoffen, Weber u. a. R. 86, 395
Destillation mit Hochvakuum, die Molekulardestillation, Fawcett. O. 86, 34
Dialyse. Ein einfacher Schnelldialysator, Hagenguth. R. 87, 233
Dialysepotential, Manegold und Kalauch. O. 86, 186
Diastase. Pflanzendiastasen in Beziehung zu der Bildung und Struktur von Stärkekörnern, Teller. R. 87, 321
Differentialtitrationen mit einer Glaselektrode, Paic. R. 87, 89
Diffusion des an schwerem Wasserstoff sowie schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers durch verdünntes Gelatinegel, Morita u. a. R. 86, 264
Dilatanz, Verwey. R. 86, 388
Dispergierung fester Körper in Flüssigkeiten durch Ultraschallwellen, Söllner. R. 87, 212
Divinylpolymerisation im elektrischen Wechselfeld, Asparjewa u. a. R. 87, 235
Doppelbrechung bei nicht-kugelförmigen Kolloiden im Ultraschallfelde, Theorie, Oka. O. 87, 37
— dynamische, der Kolloide, Einfluß des Lösungsmittels, Sadron. R. 87, 216
Druck. Verwendbarkeit einiger neuer Verdickungen im Zeugdruck, v. Pezold. R. 86, 269
Düngesalzmischungen, Faktoren zur Beeinflussung ihrer Kornbildung, Hardesty u. a. R. 87, 99

Ei, befruchtetes, von Cystosira barbata Ag., Einfluß des Lichtes auf seine Polarisierung, Mosebach. R. 87, 221
— s. a. Hühnerei
Eialbumine und Hämoglobine, untersucht durch Elektrophorese, Landsteiner u. a. R. 87, 223
Eisen- und Manganerze, oxydische, Bedeutung der Bakterien für ihre Bildung, Baier. R. 87, 220
Eisenaerosole, pyrophore, ihre Inaktivierung durch Oberflächenoxydfilme, Winkel. R. 86, 135
Eisenglanz, seine Schwimmaufbereitung, Gerth u. a. R. 87, 93
Eisenhüttenlaboratorium, Handbuch. B. 87, 239
Eisen(III)hydroxyd, amorphes, Hemmung seiner Katalase- und Peroxydasewirkung, Krause. R. 87, 212
Eisenhydroxydsole, ihre Struktur, Kargin u. a. R. 86, 264
Eisen(III)oxyd, eine neue ferromagnetische Modifikation, Glemser u. a. R. 87, 213
Eiskrem, hergestellt mit gewöhnlicher und überhitzter Magermilch, seine Viskosität, Whitaker u. a. R. 87, 231
Eiweiß, seine Chemie und Physiologie, Otto, Felix und Laibach. B. 86, 140
— Ungleiche Verteilung der Cl- und Na-Ionen in Eier-Eiweißlösungen. Faktoren der Verteilung, Ambard u. a. R. 87, 92
— Veränderungen des Gewebseiweißes und dessen kolloidosmotischen Druckes, Yamamoto. R. 86, 267
— Wirkung der radioaktiven Emanationen auf eiweißhaltige Medien, Cluzet u. a. R. 87, 88
Eiweißkörper, ihr Infrarotspektrum, Heintz. R. 87, 223
— Konstruktion seines Infrarotspektrums durch Summierung der ihn zusammensetzenden Aminosäuren, Vlès u. a. R. 87, 222
Eiweißsubstanzen, ihr Verhalten in Gegenwart koagulierender Säuren, Abraham. R. 87, 91
Elastizität, kautschukähnliche, verursacht durch Molekülkonstellation und Kristallorientierung, Kuhn. O. 87, 3
Elektrische Eigenschaften dünner Platinschichten die durch kathodische Zerstäubung in Luft und anderen Gasen erhalten wurden, Féry. R. 87, 319
Elektrische Gruppen in Biologie und Medizin, Keller. B. 86, 271
Elektrischer Strom. Die Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen, Manegold und Kalauch. O. 86, 313
— Widerstand dünner Metallplatten, seine Beeinflussung, Appleyard. R. 87, 319
Elektrisches Potential und Aktionsströme von Valonia macrophysa, Umrath. R. 87, 222
Elektroden aus Glas, Kratz. O. 86, 51
Elektrodialyse, ihre Anwendung auf toxikologische Untersuchungen, Fabre. R. 87, 217
Elektrokinetische Erscheinungen in Dielektriken: Leitfähigkeit der Kolloidsysteme bei verschiedenen Konzentrationen, Temperaturen und Dispersitätsgraden, Tarejew u. a. R. 86, 388
— Phänomene, Abramson u. a. R. 87, 88
Elektrokinetisches Potential, eine Bemerkung zum Entstehungsmechanismus der Dipoldoppelschicht und eine Deutung der Coehn'schen Regel, Kanamaru und Takada. O. 86, 77 — Das elektrokinetische Potential des Schwefels gegenüber Alkohol, Kanamaru und Takada. O. 86, 86
Elektrolyse von Bichromatgelatine, Deutung eines Experiments von Chanoz und Prathus, Swyngedauw. R. 87, 319
Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient: Adsorption von Säuren an Kohle. — Adsorption von Säuren durch Kohle aus Gemischen von Wasser und organischen Flüssigkeiten, Ostwald. O. 87, 128, 284
Elektrolytkoagulation schwach solvatisierter Sole und Elektrolytaktivität: Einfluß der Ionenspreizung, Ostwald. O. 87, 199
Elektronenoptische Beobachtungen an Metalloberflächen, Burgers u. a. R. 86, 395
Elektroosmose in Gelatinegelen, ihr Mechanismus, Swyngedauw. R. 87, 211

Elektrophorese-Diagramme, ihre direkte photographische Aufnahme, Svensson. O. **87**, 181
Elektrostatik der Kolloide, Fridman u. a. R. **86**, 388
Email, Einfluß von Fluor und Aluminiumoxyd auf seine Säurewiderstandsfähigkeit, Asarow u. a. R. **87**, 94
Emails, ein einfaches Verfahren zur Bestimmung ihres Erweichungspunktes, Schmidt. R. **86**, 264
Emailschlicker, ihre Eigenschaften, Asarow u. a. R. **87**, 94
Entzündung, experimentelle, ihr Ablauf unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen. Spodiogrammuntersuchungen, Meltzer u. a. R. **86**, 267
Enzymwirkungen bei niederer Temperatur, Balls u. a. R. **87**, 224
Epidermis, menschliche, ihre Chemie, Wilkerson. R. **86**, 267
Epithelien, kolloidchemisch untersucht, Zeiger. R. **87**, 233
Erdölemulsionen, ihre Dehydratation in elektrischen Feldern hoher Frequenz, Slonim u. a. R. **87**, 214
Ernährung. Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung, Ziegelmayer. B. **87**, 236
Erythrozytensuspension, durch ein Kapillarrohr ausfließend, Einfluß des p_H auf ihre Leitfähigkeit, Achard. R. **87**, 91
— in einem Viskosimeter befindlich, Veränderung ihrer Leitfähigkeit in der Nachbarschaft der Kapillarrohrenden, Achard. R. **87**, 91
Evaporographie blickt weiter ins Infrarot, Mollet. R. **87**, 209

Farbanstrichsysteme, zweischichtige, physikalische Studie, Jacobsen. R. **87**, 97
Farben. Das Trocknen von Leinölfarben, Nicholson u. a. R. **87**, 97
— Trockenfarben gegen direkt dispergierte Farben, Beakers. R. **87**, 227
Farbenhandel, neue Werkstoffe, Hebberling. B. **87**, 239
Farbenintensität fester und schüttbarer Körper, photoelektrisches Gerät zu ihrer Bestimmung, Juchantzew. R. **86**, 265
Farbschichten an Bildern und Anstrichflächen, Würth. R. **87**, 89
Farbstoffe. Einfluß von Silikaten auf die Wirksamkeit verdünnter, wässeriger Waschmittel zur Bildung thermodynamisch stabiler Kolloidlösungen sonst unlöslicher Farbstoffe, Mc Bain und Woo. O. **87**, 74
— und Textilhilfsmittel, chemisch und textilchemisch untersucht, Seidel. R. **87**, 230
Färbung tierischer Fasern, Theorie und Praxis der Färbung pflanzlich gegerbter Leder, Otto. R. **87**, 227
Fasern. Messung der Imprägnierung, Hennig. R. **87**, 229
— Theorie des Knitterns und Knitterfestmachens, Quehl. R. **87**, 229
Faserpflanze, eine neue. R. **86**, 396
Faserstoffe, Anwendung der Viskositätsmethode zur Untersuchung ihrer Festigkeit, Ssurowaja u. a. R. **86**, 264
— ihr mizellarer Aufbau: Mizellen-Orientierung als Funktion des Dehnungsgrades, Oka. O. **86**, 242
Feldspat und Quarz, Anfärbeverfahren zu ihrer Unterscheidung, Engel. R. **87**, 219
Ferrihydratsol, Einfluß der Elektrolyte auf seine Viskosität, Thévenet. R. **87**, 89
Ferrihydroxyd, seine Peptisation durch Ultraschallwellen, Watanabe. R. **87**, 211
Fettsäuren, einige Zweikomponentensysteme in organischen Lösungsmitteln, Powney u. a. R. **87**, 215
Ferrozyankupferzelle, Traube'sche, ihre „Physiologie", Scheminzky. R. **87**, 90
— Wirkung des Gasteiner Thermalwassers auf ihre Entwicklung und ihr Altern, Scheminzky. R. **87**, 90
Fettsäuren, langkettige, ihre Grenzflächenaktivität und die ihrer Lösungen in Benzol, Powney u. a. R. **87**, 215
Fibringerinnsel, seine Polarisationsoptik und sein Feinbau, v. Dungern. R. **87**, 224
Fibroin, Änderung seiner Gitterkonstanten durch vollständiges Trocknen, Matsunaga. R. **87**, 223
Film aus zerstäubtem Platin, seine photographische Wirksamkeit, Ono. R. **87**, 208
Filme. Der Aufbau von Oberflächenoxydschichten, Winkel u. a. R. **86**, 135
— Der lamellare Bau von CaF_2-Schichten und die Cs- und J-Adsorption, Dippel u. a. R. **87**, 208
— Lichtabsorption durch Metallfilme bei tiefen Temperaturen, Fukuroi. R. **87**, 209
— metallische, ihre Herstellung, Jones. R. **87**, 208
— Schrägreflexion des Lichtes an auf kalten Glas- und Zinnfolienoberflächen niedergeschlagenen Hg-Filmen, Fukuroi. R. **87**, 209
— Submikroskopische Verzwillingung, Menzer. R. **87**, 208
Filmkontinuität von Überzügen aus synthetischem Harz, Young u. a. R. **86**, 396
Filmnegative, Einfluß des p_H-Wertes auf das Wässern, Sheppard u. a. R. **86**, 268
Filter. Dispersionsfilter nach Christiansen zur Herstellung lichtstarker und trennscharfer Monochromatoren, Geffcken. O. **86**, 55
— keramische, und Glasfilter, Ermittlung ihrer Porenweite durch die Systeme Luft/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Flüssigkeit, Schnurmann. O. **87**, 127
— Platten- und Rahmenfilterprozesse, Kriegel. R. **87**, 233
— Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen chemische Angriffe beim analytischen Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten, Brintzinger. R. **86**, 16
Filterhilfsmittel, ihre Wirksamkeit, Carman. R. **87**, 99
Filtermaterial, sein Verhalten gegenüber konzentrierten Laugen, Scholder und Hendrich. R. **86**, 16
Filtermaterialien, harte, russischer Herkunft, ihre chemische Widerstandsfähigkeit und konstruktive Formung, Klinow u. a. R. **87**, 232
Filterplatten als Förderrinnen zur Fortbewegung staubförmiger bis feingrießiger Güter aller Art auf pneumatischem Wege, St. R. **86**, 138

Filtration, Dialyse, Elektrolyse und ihre Kombinationen, Manegold und Kalauch. O. **86**, 93
— Die Herstellung NH_3-freien Wassers mittels Filtrieren durch Permutit, Owtschinnikowa. R. **87**, 232
— Genauigkeit der Voraussage von Vorgängen technischen Ausmaßes aus Kleinversuchsergebnissen, Mc Millen u. a. R. **87**, 99
Filtrieren. Ein System von Apparaten für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren, Kapsenberg. O. **86**, 18
Fleisch. Die postmortalen Veränderungen des Rindermuskels bei verschiedenen Temperaturen, gemessen an seinem mechanischen Verhalten, Steiner. R. **87**, 231
— Verwendung von Silberpräparaten zur Bekämpfung seiner Verschimmelung in Kühlkammern, Moissejew u. a. R. **87**, 97
Flockung und Umladung negativer Biokolloide mit Alkaloidsalzen, Bungenberg de Jong u. a. R. **86**, 392
— von Mangandioxydsolen mit Quecksilbersulfatlösungen, Änderung der Trübung, Purushotham. O. **86**, 361
Flotation des Scheelit, Gorodezki. R. **87**, 321
— Disperse hysteretische Differentialbenetzung und Flotation der Quarzite der Hämatitvarietät von Kriwoi Rog, Kljatschko u. a. R. **86**, 394
— sulfidischer Minerale, Einfluß der Oxydation: Sphalerit, Schwedow u. a. R. **86**, 394
— und Anreicherung nichtmetallischer Mineralien, Ralston. R. **87**, 211
— von Baryt in der Ssalaischen Anreicherungsfabrik, Glembotzki. R. **86**, 394
— von Gold aus den Schlichen, Slawnin. R. **86**, 394
— s. a. Schwimmaufbereitung.
Flüssigkeit—Dampf-Gleichgewicht in kapillaren Systemen, optisch untersucht, Coelingh. O. **87**, 251
Flüssigkeiten mit einfachen Molekülen, ihre Kohäsionskräfte und das sog. Stephan-Gesetz, van Urk. R. **87**, 216
— physikalisch-chemische Untersuchungen an ihren Oberflächen, Dubrisay. O. **86**, 273
Flüssigkeitsabscheidung, mechanische, Hegelmann. R. **87**, 100
Flüssigkeitsschichten, paukimolekulare, ihre Eigenschaften, D. Rădulescŭ und F. Rădulescŭ O. **87**, 241
Flüssigkeitstropfen auf Flüssigkeitsoberflächen, Hazlehurst u. a. R. **87**, 207
Flußspat, sphäroidischer, von Ivigtut, Stoicovici. R. **87**, 220
Förderrinne, neue, zur Fortbewegung staubförmiger bis feingrießiger Güter aller Art auf pneumatischem Wege, St. R. **86**, 138
Formaldehyd, seine Reaktion mit Aminosäuren, Wadsworth u. a. R. **87**, 224
Futter, s. Grünfutter

Galenische Pharmazie, kurze Einführung, Wojahn. B. **86**, 142
Gallenstein, menschlicher, bestehend aus Kalziumpalmitat, Cameron u. a. R. **86**, 266
Gärtnerei. Anwendung von Olemulsionen in ihrer praktischen Bedeutung für die Blumen- und Gemüsegärtnerei, Bosian. R. **87**, 230
Gas. Chemische Bemerkung zur deutschen Volksgasmaske, Bangert. R. **86**, 388
— Einwirkung von Bestrahlung auf feste Katalysatoren bei Gasreaktionen, Cohn u. a. R. **86**, 263
— -Flüssigkeit, Kapillarsysteme an ihrer Grenzfläche, Knöll. O. **86**, 1
— seine Absorption in Form von Blasen, Ôyama u. a. R. **87**, 207
Gase, empirische und theoretische Untersuchungen über ihre Sorptionsgeschwindigkeit an porösen Stoffen, Wicke. O. **86**, 167, 295
— ihre Verbrennung, Flammen und Explosionen, Lewis und v. Elbe. B. **87**, 104
Gaseinsaugung durch dünne Metallschichten, ein Versuch zur Erklärung der Anomalie der optischen Konstanten, Kindinger u. a. R. **87**, 208
Gastein, Aufgaben und Leistungen seines Forschungsinstituts, Scheminzky. R. **87**, 231
Gefügezonungen in gegossenen Werkstoffen, Roll. R. **86**, 265
Gelatine. Deutung der Besonderheiten der Wanderung gefärbter Ionen in den der Elektrolyse unterworfenen Gelatinegelen, Swyngedauw. R. **87**, 88
— Deutung eines Experiments über die Elektrolyse von Bichromatgelatine, Swyngedauw. R. **87**, 319
— durch Umwandlung von Kollagen, Bedeutung der Äschervorbehandlung, Küntzel u. a. R. **87**, 229
— durch Umwandlung von Kollagen, beschleunigende Wirkung von Phosphationen, Bate Smith. R. **87**, 228
— Einfluß der alkalischen Bearbeitung des Rohstoffes auf ihre Eigenschaften: Einfluß des Zuckers auf die Färbung der Gelatine, Chenok. R. **86**, 396
— Einfluß der Eisensalze auf ihre Farbe und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften, Chenoch. R. **87**, 323
— Einfluß der thermischen Bearbeitung auf ihre Fraktionen, Lipatow u. a. R. **86**, 263
— ihr Einfluß auf die Löslichkeit von Thallosalzen in Wasser, Eversole u. a. R. **87**, 213
— ihre Beurteilung mit Hilfe der AGS-Zahl, Küntzel u. a. R. **87**, 229
— ihre Biolyse oder Spaltung durch Reinkulturen lebender Bakterien, Ssadikow u. a. R. **86**, 266
— Mechanismus der Elektroosmose in Gelatinegelen, Swyngedauw. R. **87**, 211
— neue Konservierungsmethoden mit Silberpräparaten bei Laboratoriumsbedingungen und Herstellungsbedingungen der Leningrader Gelatinefabrik, Moissejew u. a. R. **87**, 98
— und Protoplasma, ihre Verglasung, Luyet. R. **87**, 212
— unter Einwirkung von α-, β- und γ-Strahlen und Neutronen, Hopwood u. a. R. **87**, 216
— Viskosität und Oberflächenspannung bei ihrem Altern, Bulanki. R. **86**, 264
Gelatinegele, Einfluß von Salzen auf ihren Schmelzpunkt, Merckel und Haayman. O. **87**, 59
Gelbildung und Alterung der lyophilen Kolloide, Lipatow u. a. R. **86**, 263
Gelbildungsprozeß und Hydrolyse von Äthylaten, Kandelaki. R. **87**, 214
Geologie. Die Küste der englischen Schichtstufenlandschaft, Bödler. B. **86**, 142

Gerberei. Der Beiprozeß der Kollagenfaser der Haut, Fokina. R. **86**, 269
— Einwirkung von Ascherprozessen auf die Kollagenfasern, Fokina. R. **86**, 269
— Strukturänderung der Kollagenfaser beim Aschern mit Mischungen von Kalk und Schwefelnatrium, Fokina. R. **86**, 269
Gerbereichemie und Lederfabrikation, Bergmann und Grassmann. B. **86**, 270
Gerbung. Die Mineralgerbung, insbesondere Kobaltgerbung, Kludzynski und Klemm. O. **87**, 113
— mit polymeren anhydrischen Phosphaten (Koriagengerbung), bisherige Erfahrungen, Lindner. R. **87**, 227
Gerbwirkung von Sulfitzelluloseextrakten, Masner u. a. R. **87**, 227
Geschwulstzellen, bösartige, Bedeutung des Zellkulturverfahrens für die Entscheidung der Frage ihrer Kälteresistenz, Klinke. R. **87**, 321
Gesundheitsschädigung bei einer Gruppe von Arbeitern, die Aluminiumstaub ausgesetzt waren, Sutherland u. a. R. **86**, 266
Gewebe, gesundes, sein Gehalt an homogenen schweren Substanzen, Glaser u. a. R. **86**, 266
— lebende, ihr doppelter Gefrierpunkt, Luyet u. a. R. **86**, 391
— seine physikochemischen Eigenschaften im Zusammenhang mit dem normalen oder krankhaften Zustand des Organismus: Beziehungen zwischen den isoelektrischen Punkten der Muskeln und der Virulenz bakterieller Infektionen, Vlès u. a. R. **87**, 222
Gewebseiweiß, seine Veränderungen, Yamamoto. R. **86**, 267
Gießschlicker mit Blasen, Rabinowitsch. R. **87**, 322
Gift. Veränderungen der Viskosität des Antischlangengiftserums in Gegenwart seines Antigens, Loiseleur. R. **87**, 222
Gifte. Einige Reaktionen von Schleimpilzprotoplasma auf gewisse Alkaloide und Schneckengifte, Lepow. R. **87**, 221
Gips, seine Schwimmaufbereitung, Keck u. a. R. **87**, 93
Glas. Einige Eigenschaften der „Schaumgläser", Long. R. **86**, 268
Glas. Entwicklungsgeschichte der Rohstoffe zur Einführung glastrübender Bestandteile, Schmidt. R. **87**, 322
— für Rohrleitungen, Sieper. R. **86**, 60
— Haftfestigkeit des Silberspiegels auf der Glasoberfläche, Mosskwin. R. **86**, 395
— Künstlich hergestellte Oberflächenschichten auf Glas, Vašiček. O. **86**, 288
— neuere Anschauungen über seine Konstitution, Eitel. R. **87**, 226
— sein Abkühlen, Vanin. R. **87**, 94
— seine Kohlegelbfärbung, Dietzel. R. **87**, 94
— unter Angriff alkalischer Lösungen und dessen Beeinflussung durch gelöste Ionen, Geffcken. O. **86**, 11
— Veränderung der Absorption ultraviolett durchlässiger Gläser, Düsing u. a. R. **87**, 94
— Vergleich des Verhaltens von Schwefel, Selen und Tellur im Glas, Dietzel. R. **87**, 94
Glaselektrode für Differentialtitrationen, Païc. R. **87**, 89
Glaselektroden, Kratz. O. **86**, 51
Glashüttenkunde, Grundzüge, Schulz. B. **86**, 400
Glasiger Zustand einzelliger Organismen, Goetz u. a. R. **86**, 139
— — organischer Kolloide und des Protoplasmas, Luyet. R. **86**, 391
Glasklare Kunststoffe, Brandenburger. R. **87**, 96
Glasschmelzen, ihre Entgasung durch Schallwellen, Krüger u. a. R. **87**, 94
Glasuren, kalte und bleifreie, Warschawski u. a. R. **87**, 322
Gleiten, sein Wesen, und die Analyse der Reibung, Bowden u. a. R. **87**, 232
Globulin, seine Abtrennung aus dem Blut und Isolierung des viskösen Eiweißkörpers, Doladilhe u. a. R. **87**, 320
Glukose, Rolle des Wassers in ihrer Metabolie, Donnelly. O. **87**, 316
Glutin, seine Thermolyse, Simon. O. **86**, 371
Glyzerinmethode der Zelloidineinbettung, Wolf. R. **87**, 324
Goethit, kolloider, seine zwei Orientierungsarten im magnetischen Feld, Heller u. a. R. **87**, 211
Gold. Keimgoldsole: Bestimmung der Teilchengröße, Usher. R. **87**, 216
— seine Fällung in Kieselsäuregelen, Lebesgue. R. **87**, 319
— seine Gewinnung aus einem oxydischen Kupfererz, Laschinger. R. **87**, 225
Goldflotation aus den Schlichen, Slawnin. R. **86**, 394
Goldsole, blaue, ihre Struktur, Bjornstahl. O. **86**, 219
— ihre Bildung in alkalischer Lösung, Bircumshaw. R. **87**, 216
Golgiapparat, seine experimentell hervorgerufenen strukturellen Veränderungen in Spermotozyten und Spermatiden von Helix lutescens, Monné. R. **86**, 394
Grenzfläche Gas—Flüssigkeit, Knöll. O. **86**, 1
Grenzflächenspannung des Systems Rizinusöl—Wasser unter Einfluß der Temperatur, Trillat u. a. R. **86**, 387
Grenzflächenvorgänge und labile organische Moleküle, Semerano. R. **87**, 207
Grünfutter, die Anwendung der Antimonelektrode zu p_H-Messungen bei seiner Konservierung, Kauko und Välkkilä. O. **86**, 365
Gummit, was ist er? Schoep u. a. R. **87**, 220

Halogene und Schwefel, Apparaturen zu ihrer Bestimmung in der Technik, Wurzschmitt. O. **86**, 33
Hämatit, seine Schwimmaufbereitung, Keck u. a. R. **87**, 225
Hämolyse, p_H als ein Faktor ihrer Beschleunigung in Systemen Zelle—Taurocholat—Serum, Ponder. R. **86**, 393
Hämolysin, seine Antikörpereigenschaft wird von einer aus dem hämolytischen Serum isolierbaren Substanz ausgeübt, Doladilhe. R. **87**, 92
Hämozyanin-Molekül, seine Spaltung durch ultraviolettes Licht, Svedberg u. a. R. **87**, 216

Harnstoff, seine Verwendung bei der Behandlung infizierter Wunden, Holder u. a. R. **87**, 224
Harnstofflösungen, ihre virustötende Wirkung, Mackay u. a. R. **87**, 224
Harnuntersuchung, spezielle Methoden, Komm u. a. R. **87**, 217
Harnwege, ihre Phosphatkonkremente, Jensen u. a. R. **87**, 223
Harz. Filmkontinuität von Überzügen aus synthetischem Harz, Young u. a. R. **86**, 396
– synthetisches, dilatometrische Untersuchungen, Boutaric u. a. R. **86**, 396
Harze. Lösungsmittel für Glyptalharze, Shebrowski u. a. R. **87**, 235
— synthetische, ihre Plastometrie, Houwink u. a. R. **87**, 235
– s. a. Kunstharze
Haut, Einfluß der Röntgenbestrahlung auf ihr anorganisches Gewebegerüst, Meltzer u. a. R. **86**,267
Hautpulver, Beziehung zwischen seiner Quellhöhe und der Menge der aufgenommenen Flüssigkeit in Säurelösungen, Kubelka u. a. R. **87**, 228
Hedvall-Effekt, seine thermodynamische und röntgenographische Erfassung, Fricke u. a. R. **86**, 265; **87**, 220
Hefe, Einfluß der Wuchsstoffe auf ihre Senkungsgeschwindigkeit, Nielsen. R. **86**, 393
Hefekultur, Einfluß der Temperatur auf ihre Vermehrung und mitogenetische Strahlung, Salkind. R. **87**, 320
Heyden, Jahrbuch 1937. B. **86**, 400
Hochfrequenzleitfähigkeit von Kolloidelektrolyten: Übergang vom molekulardispersen zum kolloiden Zustand an seifenähnlichen Solen, Schmid u. a. R. **87**, 214
Hochpolymere Naturstoffe, Bestimmung ihrer Molekülgröße, Ulmann. R. **87**, 324
— Problem ihrer Kinetik und Viskosität, Löbering. R. **86**, 139
— Stoffe, Viskosität in ihren konzentrierten Lösungen, Houwink. R. **87**, 235
— Substanzen, Einwirkung von Ultraschallwellen auf ihre Lösungen, Thieme. R. **86**, 389
– Verbindungen, Beziehungen zwischen ihrer Konstitution und ihren elastischen Eigenschaften, Kuhn. R. **86**, 139
„Höhenrauch" der isländischen Ausbrüche von 1783 in Deutschland, Dönges. R. **87**, 233
Holz. Technik der Lebenddurchtränkung (Vergiftung) von Bäumen mit Konservierungsmitteln, Wislicenus. R. **86**, 269
Holzchemie, Hägglund. B. **87**, 103
Holzhaltige Leichtbauplatten. B. **87**, 240
Holzkohle, ihre Wirkung auf wässerige Lösungen von Silbernitrat, Bolam u. a. R. **87**, 87
Holzkonservierung, chemische Studien, Waterman u. a. R. **87**, 89
Hormon- und Vitaminforschung, Ergebnisse, Bredereck und Mittag. B. **86**, 399
Hormone und Vitamine und ihre technische Darstellung. Vincke. B. **86**, 399
Horn. Grundsätzliches zu einer neuzeitlichen Kaseïn-Kunsthorn-Erzeugung, Manfred. R. **87**, 234
Huminsäuren, natürliche, und Phenolhuminsäuren, Jodl. R. **87**, 217
Humus, untersucht mittels Kryolyse, Antoniani. R. **87**, 212
Humussäuren, ihre Reduktion, Zetzsche u. a. R. **87**, 217
Hydratzellulose, gequollene, ihre Netzstruktur, Hermans, Kratky und Platzek. O. **86**, 245
— ihr Deformationsmechanismus und ihre Feinstruktur: Die „mechanischen Eigenschaften der Hydratzellulose, Hermans. O. **86**, 107
Hydrolyse fettsaurer Salze, Stauff. R. **87**, 213
Hydrophobe Kolloide. Symposium über die dynamischen und hydrophoben Suspensionen und Emulsionen. B. **86**, 270
Hydrosole des Titanoxyds, ihre Natur, Thomas und Stewart. O. **86**, 279
Hydroxyde zweiwertiger Metalle, ihre α-Form, Feitknecht. R. **87**, 320

Imprägnierung, ihre Messung, Hennig. R. **87**, 229
Infrarot und Evaporographie, Mollet. R. **87**, 209
Interferenzmodelle mit Liesegang'schen Ringen, Raman u. a. R. **87**, 215
Interferometerspiegel, Herstellung ihrer Beläge durch Niederschlag von Schichten gleichförmiger Dicke, Fisher u. a. R. **87**, 209
Ionen, gefärbte, Deutung der Besonderheiten ihrer Wanderung in den der Elektrolyse unterworfenen Gelatinegelen, Swyngedauw. R. **87**, 88
Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen, neuartige radioaktive Verfahren zu ihrer Bestimmung, Imre. O. **87**, 12
Ionenwirkung und Wasserpermeabilität, Bungenberg de Jong. R. **86**, 394
Isoelektrische Punkte von gelöstem Zystin, Tyrosin und Asparaginsäure, Abramson u. a. R. **87**,88
Isoelektrischer Punkt der Proteine, Theorie, Passinsky. R. **86**, 264
Itakolumit, Crummendorfer Quarzschiefer und einige Sandsteine, ihre Verdrehungsfähigkeit, Endell u. a. R. **87**, 320

Japan. 10 Jahre Institut für chemische Forschung, Kaiserl. Univ. Kyoto. B. **86**, 271
Jaspisse des Tokaj-Hegy-Alja-Gebirges, ihre SiO_2-Minerale, Lengyel. R. **86**, 136

Kaffee, gerösteter, seine Oxydierbarkeit, Johnston. R. **87**, 231
Kältetechnik, ihre Aufgaben in der Bewirtschaftung Deutschlands mit Lebensmitteln, Heiß. B. **87**, 104
Kalzium, diffusibles, des Serums und der Transsudate im Lebenden, Miller. R. **87**, 321
— im Mantel der Mollusken, seine Bestimmung, Hayasi. R. **87**, 233
Kalziumbikarbonat, seine Löslichkeit, Hubard. R. **87**, 216
Kalziumfluorid, seine Ausscheidung aus übersättigten Lösungen, Tovborg. R. **87**, 216
— -Schichten, ihr lamellarer Bau, und die Cs- und J-Adsorption, Dippel u. a. R. **87**, 208

Kalziumstoffwechsel des Krebses Carcinus Maenas Pennant, Robertson. R. 86, 266

Kaolin, seine Umwandlungen beim Erhitzen, Beljankin u. a. R. 87, 219

Kaolinerzeugnisse, hochwertige, Technologie ihrer Herstellung, Keler. R. 87, 95

Kapillaren. Verfahren zur Verminderung des Klebens von Quecksilber in Kapillaren, Rosenberg. R. 87, 218

Kapillare Systeme, optische Untersuchungen über das Flüssigkeit—Dampf-Gleichgewicht, Coelingh. O. 87, 251

Kapillarmembran des Menschen, ihre scheinbare Permeabilität, Keys. R. 87, 320

Kapillarsysteme an der Grenzfläche Gas—Flüssigkeit, Knöll. O. 86, 1

— Die Wirksamkeit verschiedener Reinigungsmethoden (Filtration, Dialyse, Elektrodialyse und ihre Kombinationen, Manegold und Kalauch. O. 86, 93 — Das Dialysepotential, Manegold und Kalauch. O. 86, 186 — Die Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen, Manegold und Kalauch. O. 86, 313

Kapselmassen, Einfluß hochfeuerfester Zuschläge auf ihre Eigenschaften, Machl. R. 87, 94

Karcite, ein neues keramisches Material für die Laboratoriumsausstattung, Phelps u. a. R. 86, 268

Kartoffelknolle, Adhäsion ihrer Zellen unter Temperatureinfluß, Personius u. a. R. 87, 231

Kasein und Stärke, ihre Quellung und Lösung in Formamid, Erbring. O. 87, 308

Kaseinfarben, ihr Pigmentbindemittelverhältnis und ihre Deckfähigkeit. R. 87, 323

Katalase-Aktivierung in lebenden Zellen, Yamafuji. R. 86, 266

Katalase, ihre zersetzende Wirkung auf H_2O_2, Keilin u. a. R. 87, 224

— und Peroxydase-Wirkung des amorphen Eisen(III)-hydroxyds, ihre Hemmung, Krause. R. 87, 212

Katalysator. Aerogel-Katalysatoren. Überführung von Alkoholen in Amine, Kearby u. a. R. 86, 389

Katalysatoren, feste, bei Gasreaktionen, unter Einwirkung von Bestrahlung, Cohn u. a. R. 86, 263

— ihre Rolle bei der Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, Seebach. R. 86, 140

Katalyse, negative, in Lösungen. Inhibitorwirkungen, Weber. B. 86, 399

Katalytische Aktivität von Mangandioxyd unter Einwirkung von Elektrolytzusätzen, Alexejewski u. a. R. 87, 208

Kautschuk, Woinowski u. a. R. 87, 228

— Betrieb und Bau der Vulkanisierkessel, Wülfinghoff u. a. R. 86, 395

— Chemie der Weichkautschuk-Vulkanisation. Reversion und Nichtreversion in Mischungen niedrigen Schwefelgehaltes, Garvey u. a. R. 86, 395

— Chlorkautschuk-Anstrichmittel, Kolke. B. 86, 272

— Durchtränkung von Viskosin mit Kautschuklösung und synthetischem Latex, Plotnikow. R. 87, 95

— Einfluß der Temperatur auf seinen Oxydationsmechanismus, Ingmanson u. a. R. 86, 269

Kautschuk, eiweißarmer, Okita. R. 87, 228

— Ersatz von Schwefel durch Polysulfide bei der Vulkanisation des plastischen Leders, Schabulin. R. 87, 95

— Fossile Kieselsäuren als Füllstoff, Anonym. R. 87, 228

— in Lösung befindlich, seine kolloide Struktur. Einfluß von Fällungsmitteln, Gehman u. a. R. 86, 395

— Korrektionen an den statistischen Theorien zur Erklärung seiner Hochelastizität, Houwink. R. 87, 228.

— Ruß-Kautschuk-Mischungen, Park u. a. R. 86, 269

— seine Bildung außerhalb der Assimilationstätigkeit von Tan Ssaghys, Masanko. R. 87, 228

— seine elektrische Abscheidung, Turner u. a. R. 87, 228

— seine Gewinnung aus kautschukähnlichen Pflanzen, Ignatjew. R. 87, 228

— seine Kristallisation durch Druck, Thiessen u. a. R. 87, 88

— Technische Anwendungen von Buna in der chemischen Industrie, Roelig. R. 87, 95

— vulkanisierter, seine chemische Struktur, Brown u. a. R. 87, 228

Kautschukähnliche Elastizität, verursacht durch Molekülkonstellation und Kristallorientierung, Kuhn. O. 87, 3

— Hochpolymere, ihr Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften von Buna-Mischungen, Nowak u. a. R. 86, 138

Kautschukindustrie und Anwendung von Lumineszenzphänomenen, Déribéré. R. 87, 228

Kautschukschichten, dünne, ihre Untersuchung durch Elektronenbeugung, Tanaka. R. 87, 209

Keramik, Glas, Email, Sprechsaalkalender 1939. B. 87, 239

— „Karcite", ein neues keramisches Material für die Laboratoriumsausstattung, Phelps u. a. R. 86, 268

Keton: Das Methyläthylketon (Butanon), Langedijk. R. 87, 97

Kieselsäure, ihre Löslichkeit, King. R. 86, 138

— kolloide, ihre Wanderungsgeschwindigkeit, Hazel. R. 87, 212

— Mechanismus ihrer Aggregation aus Natriumsilikatlösungen, Tourky. R. 87, 213

Kieselsäuregel. Verteilung gelöster Stoffe, Redfern u. a. R. 87, 212

Kieselsäuren, fossile, als Füllstoff für Kautschuk, Anonym. R. 87, 228

Kieselsäurestaub, seine Löslichkeit und die hemmende Wirkung von zugesetzten Stauben, Whitehouse. R. 87, 212

Klebstoff. Einfluß des Druckes auf die Festigkeit der Verklebung mit Zelluloidklebstoff, Zwetkow. R. 86, 397

— Natriumsilikat-Klebstoffe für Wellpappe, Schupp u. a. R. 86, 269

Klimatisierungsanlagen; Entwurf, Auswahl und Wirksamkeit, Ingels. R. 86, 270

Knittern und Knitterfestmachen, Theorie, Quehl. R. 87, 229

Koagulation der Arsensulfid- und Silbersole mit Elektrolyten, Änderung des ζ-Potentials, Fordiman. R. **87**, 213
— durch Scherung und Gefrieren, Ramsden. R. **87**, 319
— Emission kurzer ultravioletter Strahlen beim Strukturbildungsprozeß, Rabinerson. R. **86**, 390
— von Kolloiden, Joshi u. a. R. **86**, 264; **87**, 212
— s. a. Flockung
Kobalt und Nickel, ihre Trennung von Mn durch H_2S in einer Pyridin und Pyridin-Hydrochlorid enthaltenden Lösung, Ostroumov u. a. R. **87**, 218
Kodak-Versuchslaboratorien. B. **87**, 240
Kohäsionskräfte von Flüssigkeiten mit einfachen Molekülen und das sog. Stephan-Gesetz, van Urk. R. **87**, 216
Kohlen, aktive, erhalten aus Zucker nach der Methode der anorganischen Zusätze, ihre Sorptionseigenschaften, und Charakter ihrer Porosität, Sawerina. R. **86**, 390
— aktive, zur Sorption von Edelgasen, ihre Herstellung, Alexejew. R. **87**, 232
Kohlenstoff, kolloider, seine Eigenschaften, vom Standpunkt seines p_H-Wertes aus betrachtet, Wiegand. R. **87**, 210
Kohlenwasserstoff Oppanol B, Schwarz. R. **87**, 235
Koks, Kurz und Schuster. B. **86**, 141
Kollagen, Bedeutung der Äschervorbehandlung für seine Umwandlung in Gelatine, Küntzel u. a. R. **87**, 229
— beschleunigende Wirkung von Phosphaten auf seine Umwandlung in Gelatine, Bate Smith. R. **87**, 228
— unter Einwirkung von Neutralsalzen, Smorodinzew u. a. R. **87**, 323
Kollagene, ihre Löslichkeit, Fauré-Fremiet. R. **86**, 266
Kollagenfaser der Haut, der Beiprozeß, Fokina. R. **86**, 269
— Einwirkung des Ascherprozesses auf ihre feine Struktur und ihre physikalisch mechanischen Eigenschaften, Fokina. R. **86**, 269
— ihre Strukturänderung beim Aschern mit Mischungen von Kalk und Schwefelnatrium, Fokina. R. **86**, 269
Kolloide, gleichnamig geladene, ihre chemischen Reaktionen: Reaktion zwischen dem V_2O_5-Sol und dem As_2S_3-Sol. — Reaktionen zwischen den Silberhalogenidsolen und den Arsen- und Antimonsulfidsolen, Tschernitzkaja u. a. R. **87**, 210
— hydrophobe. Symposium über die dynamischen und hydrophoben Suspensionen und Emulsionen. B. **86**, 270
— ihre Chemie und Physik in Experimenten, Hauser u. a. R. **87**, 212
— lyophile: Theorie der Gelbildung und der Alterung. — Einfluß der thermischen Bearbeitung auf die Fraktionen der Gelatine. — Theorie der Solvatation lyophiler Kolloide. — Theorie der Quellung und Auflösung lyophiler Kolloide, Lipatow u. a. R. **86**, 263
Kolloider Zustand, Stuckert. R. **87**, 213
Kolophonium, sein Einfluß auf die Schutz- und korrodierenden Eigenschaften von Schutzüberzügen, Massterkow. R. **87**, 230
Kongorubinzahlen zur Bestimmung der Dispergierung von Textilhilfsmitteln, Keßler. R. **87**, 319
Konservierung durch versilberten Sand, Moissejew. R. **87**, 98
— von Fleisch, Moissejew u. a. R. **87**, 98
Konservierungsmethoden für Gelatine, Moissejew u. a. R. **87**, 98
Korngröße und Dampfspannung, Balarew. R. **86**, 263
Korrosion und Passivität der Metalle, Müller. O. **86**, 150
Krebs Carcinus Maenas Pennant, einige Züge seines Kalziumstoffwechsels, Robertson. R. **86**, 266
— Ein an nicht dialysierbare Eiweißkomplexe des Blutes und des Harns Krebskranker gebundenes Melanin, Rousseaux. R. **87**, 92
Kreiden, chemisch gefällte, ihre Bewertung nach neuzeitlichen Gesichtspunkten, Merz. R. **87**, 238
Kreislaufforschung, Verhandlungen der deutschen Gesellschaft, 11. Tagung, Koch. B. **86**, 271
Kristallchemie und Kristallphysik metallischer Werkstoffe, Halla. B. **87**, 324
Kristalle. Die Dampfspannung und die Korngröße, Balarew. R. **86**, 263
— Eine thermodynamische und röntgenographische Erfassung des Hedvall-Effektes, Fricke u. a. R. **86**, 265
— Einfluß von Kationen in wässerigen Lösungen auf ihr Wachstum, Yamamoto. R. **87**, 220
— Neuartige Mischkristalle, Grimm u. a. R. **87**, 219
Kristallkeime, Hammer. R. **87**, 220
Kritischer Zustand. Natur der vorkritischen Zustände, Swietoslawski. O. **86**, 145
Kryolyse, ihre Anwendung auf Humuskomplexe, Antoniani. R. **87**, 212
Kunst- und Lackrohstoffe, organische, ihre chemische Analyse, Bandel. R. **87**, 230
Kunstharze, ihre Prüfung mit dem Plastometer, Houwink u. a. R. **87**, 217
— Natur- und Kunststoffe, Öle, Firnisse, Leinöl-Ersatzstoffe, Fritz. B. **86**, 400
Kunsthorn. Grundsätzliches zu einer neuzeitlichen Kasein-Kunsthorn-Erzeugung, Manfred. R. **87**, 234
Kunststoff-Molekül, sein Aufbau, Bedeutung der Konstitutionsaufklärung: Makromolekulare Verbindungen, Staudinger. R. **87**, 234
Kunststoff. Oppanol B., ein neuer polymerer Kohlenwasserstoff, Schwarz. R. **87**, 235
Kunststoff-Ratgeber, Brandenburger. B. **87**, 325
Kunststoffe, Pabst und Vieweg. B. **87**, 326
Kunststoffe, Einfluß thermischer Beanspruchungen auf ihre Eigenschaften, Pfestorf. R. **87**, 234
— elektrische Messungen, Vieweg. R. **87**, 234
— glasklare, Brandenburger. R. **87**, 96
— ihre Chemie, Dreher. B. **87**, 326
— ihre mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften, Raalf-Troisdorf. R. **87**, 235
— ihre Wasserbeständigkeit, Pinten. R. **87**, 234
— Mischpolymerisate, Hopp. R. **87**, 234
— Oppanol B, Schwarz. R. **87**, 235
— optische Prüfung ihrer Oberfläche, Klingelhöffer u. a. R. **87**, 235

Kunststoff-Folien, ihre Wasserdurchlässigkeit, Jenckel u. a. R. **87**, 100

Kunststoffgebiet, physikalisch-chemische Forschung, Jenckel. R. **87**, 218

Kunststoffmolekül, sein Aufbau, Bedeutung der Konstitutionsaufklärung: Makromolekulare Verbindungen, Staudinger. R. **87**, 234

Kupfer-Nickelschlacken, ihre Verwertung, Boshenow. R. **87**, 321

Kupfererze, ihre Schwimmaufbereitung mit Xanthat-Seifengemischen, Keck u. a. R. **87**, 225

Küste der englischen Schichtstufenlandschaft, Bödler. B. **86**, 142

Lack. Der Sadki'sche Asphaltit als neues Rohmaterial für Lacke, Shebrowski u. a. R. **86**, 270

Lackleinöl, seine Gewinnung, Ossnoss u. a. R. **87**, 230

Lackrohstoffe, neuzeitliche, für Metall-Lackierung, Fonrobert. R. **87**, 97

— organische, ihre chemische Analyse, Bandel. R. **87**, 230

Lanthanhydroxydsole, wässerige, ihre Herstellung und Reinigung, Moeller u. a. R. **86**, 135

Lebensmittel. Die Aufgaben der Kältetechnik in der Bewirtschaftung Deutschlands mit Lebensmitteln, Heiß. B. **87**, 104

Leder. Einfluß des Druckes auf die Festigkeit der Verklebung mit Zelluloidklebstoff, Zwetkow. R. **86**, 397

— Neutralisation des Chromleders, Otto. R. **87**, 227

— plastisches, seine Vulkanisation mit Polysulfiden anstatt mit Schwefel, Schabulin. R. **87**, 95

Lederfabrikation und Gerbereichemie, Bergmann und Grassmann. B. **86**, 270

Lederfärberei, ihr Wesen. Theorie der Färbung tierischer Fasern und Praxis der Färbung pflanzlich gegerbter Leder, Otto. R. **87**, 227

Leinöl-Ersatzstoffe. Kunstharze, Natur- und Kunststoffe, Öle, Firnisse usw., Fritz. B. **86**, 400

Leinöl, Schnellmethoden zu seiner Polymerisation und Oxydation, Komlin u. a. R. **87**, 230

Leinölfarben, ihre Trocknung, Nicholson u. a. R. **87**, 97

Leinölfilme unter Einfluß von Phenolharzen, Turkington u. a. R. **87**, 97

Leitfähigkeit der Kolloidsysteme bei verschiedenen Konzentrationen, Temperaturen und Dispersitätsgraden, Tarejew u. a. R. **86**, 388

Leitfähigkeits-Steigerung durch Belichtung bei dünnen Metallfilmen, Fukuroi. R. **87**, 209

Licht. Dispersionsfilter nach Christiansen zur Herstellung lichtstarker und trennscharfer Monochromatoren, Geffcken. O. **86**, 55

— in verschiedenen zirkularpolarisierten Zuständen, sein Einfluß auf einige anorganische Kolloide, Ghosh und Banerjee. S.-R. **86**, 372

Lichtzerstreuung durch Organosole in Medien mit verschiedenen Brechungskoeffizienten, Weitzer. R. **84**, 214

Liesegangringe. Spiralenbildung bei Niederschlägen in Gallerten, Liesegang. O. **87**, 57

Liesegang'sche Ringe als Interferenzmodelle, Raman u. a. R. **87**, 215

— — ihre Bildung und die Übersättigung, van Hook. O. **87**, 125

— — Kalziumphosphatbänderung im Kieselsäuregel, Isemura. R. **86**, 389

— — Silberchromatbänder in Kieselsäuregel, Isemura. R. **86**, 389

Lignin, isoliertes, seine Zersetzung und sein Einfluß auf die Zersetzung der Zellulose, Waksman u. a. R. **87**, 219

— seine Untersuchung durch Röntgenstrahlen und die Bedeutung für die Struktur der lebenden Materie, Harris u. a. R. **87**, 90

Linearerscheinungen, Pochil u. a. R. **86**, 263

Linse, ihr Redoxpufferungsvermögen nach Einwirkung von Askorbinase, Nordmann u. a. R. **87**, 91

Lipoide und Cholesterin, ihr Zustand im Blutserum, Macheboeuf. R. **87**, 92

— Vergleich ihrer Extrahierbarkeit aus den Globulinen und den Albuminen des Blutserums, Delage. R. **87**, 92

Lösungen, Alterung ihrer Oberflächen: Natur der Potentialschranke, welche die Anreicherung der Moleküle des gelösten Stoffes in der Oberfläche von Lösungen behindert, Doss. O. **86**, 205

Luft, Beeinflussung ihres Oxydationswertes durch künstliche Zerstäubung, Cauer. R. **86**, 135

Lumineszenz-Phänomene und ihre Anwendung in der Kautschukindustrie, Déribéré. R. **87**, 228

Lymphagoge Wirkung der Farbstoffe, der Tusche und kolloiden Metallösungen, Czarnecki. R. **87**, 91

Magnetit, seine Schwimmaufbereitung, Keck u. a. R. **87**, 225

Mahlung. Trommelmühlen für feinste Naßvermahlungen, Promnitz. B. **86**, 142

Manganaufbereitungsaufgabe, ihre Lösung, Gaudin u. a. R. **87**, 225

Mangandioxyd, Wirkung von Elektrolytzusätzen auf seine katalytische Aktivität, Alexejewski u. a. R. **87**, 208

Materie, lebende, ihre Struktur, Seifriz. R. **87**, 90

Mathematik, höhere — und doch verständlich, Thompson. B. **87**, 101

Medizin. Die elektrischen Gruppen in Biologie und Medizin, Keller. B. **86**, 271

— Die Porphyre in Biologie und Medizin, Thomas. B. **86**, 271

Mehl, Teig und Brot, ihre Kolloidchemie, Haevecker. S.-R. **87**, 199

Mehleigenschaften des Weizens in Beziehung zur Teilchengröße, Pulkki. R. **87**, 231

Melanin, gebunden an nicht dialysierbare Eiweißkomplexe des Blutes und des Harns Krebskranker, Rousseaux. R. **87**, 92

Membranen, Neutralitätsstörungen bei Stromdurchgang, Manegold und Kalauch. O. **86**, 313

Mennige, ihre röntgenographische Untersuchung, Iwantschewa. R. **87**, 226

Metall. Einfluß der Korrosion auf die Haltbarkeit von Anstrichfilmen (auf Metallflächen), Darsey. R. **86**, 394
— Elektronenoptische Beobachtungen an Metalloberflächen, Burgers u. a. R. **86**, 395
— Spanlose Formung von Zirkon und Titan, Fast. R. **86**, 395
— Verhalten metallischer Werkstoffe bei Beanspruchung durch Flüssigkeitsschlag, Vater. R. **86**, 268
— Vorbehandlung von Metallflächen vor dem Farbanstrich, Speller. R. **86**, 395
Metall-Lösungen, kolloide Bestimmung ihrer mittleren Teilchengröße durch Messung der Lichtabsorption in zwei Farben des monochromatischen Lichtes, Kasansky. R. **86**, 265
Metalle. Gefügezonungen in gegossenen Werkstoffen, Roll. R. **86**, 265
— ihre Darstellung im Laboratorium, Funk. B. **87**, 237
— ihre Passivität und Korrosion, Müller. O. **86**, 150
— zweiwertige, α-Form ihrer Hydroxyde, Feitknecht. R. **87**, 320
Metallfilme, dünne, Steigerung ihrer Leitfähigkeit durch Belichtung, Fukuroi. R. **87**, 209
Metallflächen, polierte, ihre Struktur, Plessing. R. **87**, 207
Metallionen in Spuren, ihre Wirkung auf Einschichten, Mitchell u. a. R. **87**, 319
Metallische Filme, ihre Herstellung, Jones. R. **87**, 208
— Werkstoffe, ihre Kristallchemie und Kristallphysik, Halla. B. **87**, 324
Metallkunde, neue Fragestellungen und Ergebnisse, Kochendörfer. S.-R. **87**, 78
Metallplatten, dünne, Beeinflussung ihres elektrischen Widerstandes, Appleyard. R. **87**, 319
Metallschichten, dünne: Gaseinsaugung zur Erklärung der Anomalie ihrer optischen Konstanten, Kindinger u. a. R. **87**, 87
— dünne, ihre optischen Konstanten, ihr elektrischer Widerstand und ihre Struktur, Kraukrämer. R. **87**, 87
Metaphosphate, Lindner. R. **87**, 323
Methylenblauspeicherung in Pflanzenzellen, Drawert u. a. R. **87**, 220
Mikrophotographie, Stade und Staude. B. **87**, 240
Mikroskop. Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskops, v. Borries u. a. R. **86**, 391
— Übermikroskopische Bakterienaufnahmen, v. Borries u. a. R. **86**, 391
Mikrotomschnitte mit weniger als 10^{-3} mm Stärke für elektronenmikroskopische Zwecke durch die Keilschnittmethode, v. Ardenne. R. **87**, 324
Mikroveraschung, Bagiński. R. **87**, 323
Milch, ihre Zustandsänderungen, untersucht durch Lichtdurchlässigkeitsmessungen, Wannow. O. **87**, 311
Mischpolymerisate, Hopp. R. **87**, 234
Mizellen-Orientierung bei Faserstoffen als Funktion des Dehnungsgrades, Oka. O. **86**, 242
Molekular-Destillation, Fawcett. O. **86**, 34
Molekulare Stabilität als Funktion des p_H, Vlès. R. **87**, 88
Moleküle, labile organische, und Grenzflächenvorgänge, Semerano. R. **87**, 207
Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe, Ulmann. R. **87**, 324
Molekülkonstellation und Kristallorientierung als Ursachen kautschukähnlicher Elastizität, Kuhn. O. **87**, 3
Mollusken, Bestimmung des Ca in ihrem Mantel, Hayasi. R. **87**, 233
Monochromatoren, lichtstarke und trennscharfe, hergestellt aus Dispersionsfiltern nach Christiansen, Geffcken. O. **86**, 55
Moore, Schlamme, Erden, Benade. B. **87**, 237
Muskeln, Beziehungen zwischen ihren isoelektrischen Punkten und der Virulenz bakterieller Infektionen, Vlès. R. **87**, 222
Myelinfiguren und die bei ihrer Entstehung auftretenden Drucke, Degkwitz. R. **87**, 221
Myosin, seine Alkalibindung und sein isoelektrischer Punkt, Hollwede u. a. R. **86**, 268

Naturseide, elektrokinetische Untersuchungen: Veränderung des ζ-Potentials während des Entbastens der Seide mit Wasser und ihre Beziehung zu den färberischen Eigenschaften der Seide, Takada und Kanamaru. O. **87**, 68
Naturstoffe, organische, Fortschritte ihrer Chemie, Butenandt u. a. B. **87**, 102
Nebel. Bestimmung der Dispersität von Schwefelsäurenebel, Fuchs. R. **86**, 396
— Das Durchdringen von Licht, Kinoshita u. a. R. **87**, 232
— künstlicher, seine Bildung auf Kernen der Feuchtigkeitskondensation, Ssaitschuk u. a. R. **87**, 232
— natürliche, auf dem Gipfel des Puy de Dôme, Studium seiner Höfe, Bricard. R. **87**, 89
— Vorrichtung zu ihrer Bestimmung durch Spritzen, Amelin. R. **87**, 232
— zusammenfließender, seine Sedimentation, Gurwitsch. R. **87**, 232
Neutralrotfärbung und Entstehung der Vakuolenkontraktion, Drawert. R. **87**, 220
Nickel, galvanisch abgeschiedenes, seine Struktur, Finch u. a. R. **87**, 209
Nickel-und Kobaltsulfide, ihre Fällung im kristallinen Zustande durch H_2S in Gegenwart von Pyridin, Ostroumov. R. **87**, 217
Niederschläge, reziproker Ersatz der durch sie festgehaltenen Elektrolyte, Pinkus u. a. R. **87**, 319
Nitromethangele von $AlBr_3$, Meschenny. R. **87**, 210
Nitrozellulose, Einfluß von Elektrolyten auf ihre Viskosität, Glikmann. R. **87**, 96
— ihre Alterung in verschiedenen Medien, Kanamaru. O. **87**, 191
Nitrozellulosen, denitrierte, ihre Struktur und Löslichkeit, Mathieu u. a. R. **87**, 96
— unter Einwirkung verdünnter Säuren: Beobachtung sterischer Hemmung, Desmaroux. R. **87**, 95
Nukleinsäure, ihre Doppelbrechung und Röntgendiagramme und der Feinbau der Chromosomen, Schmidt. R. **86**, 267

Oberflächen. Physikalisch-chemische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen, Dubrisay. O. **86**, 273
— von Lösungen, ihre Alterung: Natur der Potentialschranke, welche die Anreicherung der Moleküle des gelösten Stoffes in der Oberfläche von Lösungen behindert, Doss. O. **86**, 205 — Berechnung der Geschwindigkeit der aktivierten Anreicherung gelösten Farbstoffes an der Oberfläche von Benzopurpurin 10 B-Lösungen, Doss. O. **87**, 272
Oberflächenaktive Stoffe, ihre Herstellung und Anwendung, Krczil. P.-B. **87**, 327
Oberflächenaktivität und kritische Konzentration gesättigter Seifen bei Zurückdrängung der Hydrolyse, Powney u. a. R. **87**, 215
— von Alkaloiden, Suzuki. R. **87**, 213
Oberflächenfilme, gebildet durch Hämozyanin, Tabak-Mosaik-Virus, Vaccina und Bacterium Gallinarum, ihre Messung, Seastone. R. **87**, 223
Oberflächenkräfte, ihre Reichweite, Bradley. R. **86**, 263
Oberflächenoxydschichten, ihr Aufbau: Inaktivierung pyrophorer Eisenaerosole durch Oberflächenoxydfilme, Winkel u. a. R. **86**, 135
Oberflächenschichten auf Glas, künstlich hergestellte, Vašiček. O. **86**, 288
— monomolekulare, ihre Ausbreitung, Joly. R. **87**, 209
Oberflächenspannung einer bewegten Hg-Schicht, Puls. R. **86**, 262
— ihre zeitliche Änderung, Bond u. a. R. **86**, 262
— viskoser Flüssigkeiten, ihre Messung, Bradley. R. **87**, 217
— von D_2O, Flood u. a. R. **87**, 207
— von Saponinlösungen unter Einwirkung von Elektrolyten, Berthier. R. **86**, 387
— von Seifenlösungen, Lottermoser. R. **87**, 98, 230
Oberflächenspannungen, Anwendung der Ringmethode zu ihrer Messung, Dervichian u. a. R. **86**, 265
Oberflächenstruktur und Adsorption durch van der Waals'sche Kräfte. R. **87**, 207
Öl. Dehydratation von Erdölemulsionen in elektrischen Feldern hoher Frequenz, Slonim. R. **87**, 214
— Die Wiedergewinnung von Schmieröl, Bassett. R. **87**, 97
— Einfluß von Phenolharzen auf Leinölfilme, Turkington u. a. R. **87**, 97
— Gewinnung von Lackleinöl, Ossnoss. R. **87**, 230
— -Lack-Filme, ihr Quellen in Wasser, Rinse u. a. R. **87**, 97
— Schnellmethoden zur Polymerisation und Oxydation von Leinöl, Komlin u. a. R. **87**, 230
— unter der Wirkung von Strahlung, Stenstrom u. a. R. **87**, 207
— -Wasser, Einfluß der Temperatur auf ihre Grenzflächenspannung, Trillat u. a. R. **86**, 387
Öle. Anwendung des Grignard-Reagens beim Studium von Mineralölen, Larsen. R. **87**, 97
— mineralische und vegetabilische, ihre Raffination durch Tone, Krajčinovič u. a. R. **86**, 397
— trocknende, und Harze. Polymere Funktionalität mit Bezug auf die Additionspolymerisation trocknender Öle, Bradley. R. **87**, 97
Olefin-Hydrierung. Selektive Hydrierung durch einen Nickelkatalysator in Gegenwart von Aromaten, Ipatieff u. a. R. **86**, 389
Ölemulsionen, ihre Anwendung in ihrer praktischen Bedeutung für die Blumen- und Gemüsegärtnerei, Bosian. R. **87**, 230
Ölsäure, durch gallensaure Salze gelöste, kann sie durch Pergamentpapier diffundieren? Vonk u. a. R. **86**, 267
Oppanol B., ein neuer polymerer Kohlenwasserstoff, Schwarz. R. **87**, 235
Optik. Schrägreflexion des Lichtes an auf kalten Glas- und Zinnfolienoberflächen niedergeschlagenen Hg-Filmen, Fukuroi. R. **87**, 209
Optische Konstanten, ein Versuch zur Erklärung ihrer Anomalie mittels Gaseinsaugung durch dünne Metallschichten, Kindinger u. a. R. **87**, 208
Osmose und Quellung, ihre biologische Bedeutung, Ernst. O. **87**, 276
Oxydschichten, schützende, auf Aluminium und anderen Metallen, Archarow. R. **87**, 321

Papier, Einfluß tierischer Oberflächenleimung auf seine Eigenschaften, Luti. R. **86**, 396
— gelatiniertes für Abklatschbilder, Jasmatzi. R. **87**, 322
— metallisiertes, Korshujew u. a. R. **87**, 230
Papiere, durchsichtige, ihre Erzeugung, Holzberger. R. **87**, 229
Papierunterlagen für photographische Papiere, Chintschin u. a. R. **87**, 230
Pappe und Papier, asphaltierte, ihre Herstellung und die Herstellung von Bitumenemulsionen, Nasarow. R. **87**, 229
Parachor, Desorptionsisotherme und Molekularradius, Rădulescŭ. O. **87**, 280
Paraffinsalze, langkettige, ihre Überführungszahlen in wässerigen Lösungen, Hartley. R. **87**, 216
Paraffinschnitte, ihre Färbung mit Protargol, Davenport u. a. R. **87**, 233
Passivität und Korrosion der Metalle, Müller. O. **86**, 150
Patentbesprechungen: Die Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes, Skaupy. P.-B. **86**, 143
— Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe, Krczil. P.-B. **87**, 327
Paucimolekulare Flüssigkeitsschichten, ihre Eigenschaften, D. Rădulescŭ und F. Rădulescŭ. O. **87**, 241
Pektin, Abhängigkeit seines Gelierungsvermögens von seiner chemischen Zusammensetzung, Kudrjasewa u. a. R. **87**, 231
Pektine, ihre fermentative Fällung in Obst und Beerensäften, Burowaja. R. **87**, 231
Pektinstoffe des Strohs von Wintergetreide, Panassjuk u. a. R. **86**, 397
Peloide, Benade. B. **87**, 237
Pepsin, seine Struktur, Wrinch. R. **87**, 223
Perkolatoren und Perforatoren, Dieterle. O. **86**, 31
Permeabilität, scheinbare, der Kapillarmembran des Menschen, Keys. R. **87**, 320

Permeabilität vital gefärbter Pflanzenzellen, Hofmeister. R. **87**, 233
Permutit. Möglichkeit der Gewinnung von H-Permutiten aus Glaukonitsanden, Charin u. a. R. **87**, 217
Pflanzen, Die Tagesperiodik, Kleinhoonte. R. **86**, 267
— Mechanismus der periodischen Bewegungen, de Groot. B. **87**, 240
Pflanzenschutzmittel, anorganische, neuere Patente, Waeser. P.-B. **87**, 105
Pflanzenzellen und Methylenblauspeicherung, Drawert u. a. R. **87**, 220
Pharmazie, galenische, kurze Einführung, Wojahn. B. **86**, 142
— Jahrbuch Heyden 1937. B. **86**, 400
— und Chemie, wissenschaftliche Vortragsreihe. Schott-Kursus. O. **86**, 1
Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Rolle der Katalysatoren bei ihrer Herstellung, Seebach. R. **86**, 140
Phenolharze, Seebach. R. **87**, 96
Phosphoreszenzchemie, präparative, unter Benützung der Adsorption, Tiede. R. **87**, 218
Photochemische Reaktionen an einigen anorganischen Kolloiden, ihr Mechanismus. Einfluß des Lichtes in verschiedenen zirkularpolarisierten Zuständen, Ghosh und Banerjee. S.-R. **86**, 372
Photographie. Der Einfluß des p_H-Wertes auf das Wässern von Filmnegativen, Sheppard u. a. R. **86**, 268
— Desensibilisierung: Adsorption von Farbstoffen, Weber u. a. R. **86**, 395
— Desensibilisierung durch Silber, Lüppo-Cramer. R. **86**, 268
— Die physikalische Entwicklung des latenten Bildes, Reinders u. a. R. **87**, 322
— Entwicklungsgeschichte der Rohstoffe zur Einführung glastrübender Bestandteile, Schmidt. R. **87**, 322
— Gradations-Veränderung durch Keimvergiftung, Lüppo-Cramer. R. **87**, 226
— Löslichkeit des Chlorsilbers in wässerigen Lösungen von Silbernitrat, Pinkus u. a. R. **87**, 322
— Optische Sensibilisation der Silbersalze, Rabinowitsch u. a. R. **87**, 95
— Optische Sensibilisierung: Sensibilisierte Photolyse wässeriger Silbernitratlösungen in Gegenwart organischer Reduktionsmittel. — Entfärbung sensibilisierter Farbstoffe bei der Photolyse von Silberbromid, Bokinik u. a. R. **86**, 268, 269
— Prüfung von Papierbildern auf ihren Auswaschgrad, P. R. **87**, 226
— Wie lange ist eine für „physikalische Entwicklung nach dem Fixieren" bestimmte Platte zwischen Entwickeln und Fixieren haltbar? v. Angerer. R. **87**, 227
— Wirkung verschiedener Elemente und Verbindungen auf photographische Platten, Aoyama u. a. R. **87**, 227
— Wirkung von Bromsilber in Jodsilberemulsionen, Trivelli u. a. R. **87**, 322
Photographische Aufnahme, direkte, von Elektrophoresediagrammen, Svensson. O. **87**, 181
Photographische Emulsionen, farbensensibilisierte, ihre Spektralempfindlichkeit und Lichtabsorption, Leermakers u. a. R. **87**, 227
— Emulsionen, ihre Reifung, Wada. R. **87**, 322
— Emulsionen, sensibilisierte, Verhältnisse der Oberflächen-Farbkonzentration, Leermakers u. a. R. **87**, 227
— Entwickler mit dem Zusatz Tannin, Emmermann. R. **87**, 95
— Entwicklung und das latente Bild, Evans u. a. R. **87**, 227
— Wirksamkeit eines Films aus zerstäubtem Platin, Ono. R. **87**, 208
Physik, chemische, Lehrbuch, Eucken. B. **86**, 397
Pickverfahren, eine neue Aufbereitungsmöglichkeit für grobkörnige Mineralgemische, Bierbrauer. R. **87**, 226
Pigmente, ihre Morphologie: Darstellung der Ergebnisse der mikroskopischen Bestimmung des Dispersitätsgrades. — Röntgenographische Untersuchungen der Mennige. — Dispersität von Berlinerblau. — Röntgenographische Charakteristik weißer Pigmentfarbstoffe, Pomfilow, Iwantschewa u. a. R. **87**, 226
Pisolithe, vulkanische und meteoritische, ihre Entstehung, Flores. R. **87**, 220
Plastifikatoren, ihr Einfluß auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Azetylzellulosefilmen, Iwanowa. R. **87**, 230
Plastische Massen, künstliche, Handbuch, Kausch. B. **87**, 238
Plastizität und Thixotropie von $BaSO_4$-Suspensionen mit Ton, Tamamushi u. a. R. **86**, 264
Platinschichten, dünne, ihre elektrischen Eigenschaften, Féry. R. **87**, 319
Polymere in Lösung: Messungen der Dampfdrucke, Boissonnas u. a. R. **87**, 100
Polymerisate, Hopp. R. **87**, 234
Polymerisation, Burke. R. **86**, 389
— Dehydropolymerisation von Äthylen, Komarewski u. a. R. **86**, 389
Polystyrolgläser verschiedener Kettenlänge, Jenckel u. a. R. **86**, 140
Polystyrolmolekel, gelöste, ihre Deformation beim Strömen, Signer u. a. R. **87**, 219
Porphyre in Biologie und Pathologie, Thomas. B. **86**, 271
Portlandzement, weißer, Boshenow. R. **87**, 321
— s. a. Zement
Porzellan, Einfluß einer CaO enthaltenden Glasur auf seinen Schwund, Jefremow u. a. R. **86**, 395
Proteasen von Bakterien, Maschmann. R. **86**, 136, 137
Proteine des Eiweißes, ihre Trennung und Kennzeichnung, Young. R. **87**, 321
— ihre Diffusionskonstanten, Polson. O. **87**, 149
— ihre Diffusionskonstanten, Polson. O. **87**, 149
— ihre Photochemie, Mitchell u. a. R. **87**, 319
— in Reaktion mit Fettsäuren an der Oberfläche wässeriger Lösungen, Neurath. R. **87**, 208
— Messung ihrer Oberflächenfilme, Seastone. R. **87**, 223
— Theorie ihres isoelektrischen Punktes, Passinsky. R. **86**, 264

Protoplasma. Anwendung der Methode der isotonischen Konzentrationen bei der Ermittlung von Permeabilitätsänderungen des Pflanzen- und Tierprotoplasmas, Lepeschkin. R. **86**, 393
— Einige Reaktionen von Schleimpilzprotoplasma auf gewisse Alkaloide und Schneckengifte, Lepow. R. **87**, 221
— seine Kolloidchemie, Lepeschkin. B. **86**, 398
— seine Vitrifikation, Luyet. R. **86**, 391
— und Gelatine, ihre Verglasung, Luyet. R. **87**, 212
— und seine Derivate, ihre submikroskopische Morphologie, Frey-Wyssling. B. **86**, 398
Protoplasmatische Strömung und Dynamik des Transports durch lebende Zellen, Buy u. a. R. **87**, 221
— Strukturen an Spirogyra, Northen. R. **87**, 90
Protoplasten. Ionenwirkung und Wasserpermeabilität, Bungenberg de Jong u. a. R. **86**, 394
Protozoen und Protophyten, ihr Verglasen, Goetz u. a. R. **86**, 139

Quarz, blauer, der Charnockite von Südindien und der opaleszierende Quarzgneiß von Mysore, ihre Farbe, Jayaraman. R. **86**, 136
— oder Flintstein, ihre Löslichkeit nach der Einwirkung von Wasser oder Sodalösungen unter Druck, Hedvall u. a. R. **87**, 88
Quarzite, ihre Flotation, Kljatschko u. a. R. **86**, 394
Quarzkristalle, schwach geschliffene, ihre Beilby-Schicht, Hirsh. R. **87**, 220
Quecksilberazetamidsole, chemische Zusammensetzung ihrer kolloiden Phase, Preiss. R. **86**, 388
Quecksilberschicht, bewegte, ihre Oberflächenspannung, Puls. R. **86**, 262
Quellhöhe in Beziehung zur Menge der aufgenommenen Flüssigkeit durch Hautpulver in Säurelösungen, Kubelka u. a. R. **87**, 228
Quellung und Auflösung lyophiler Kolloide, Theorie, Lipatow u. a. R. **86**, 263
— und Lösung von Kasein und Stärke in Formamid, Erbring. O. **87**, 308
— und Osmose, ihre biologische Bedeutung, Ernst. O. **87**, 276
Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratzellulosegelen, Hermans und Platzek. O. **87**, 296
Quellungsmessungen mit Hautpulver und Gelatine, Kubelka u. a. R. **87**, 229

Radebeul und Kolloidchemie, Herrmann. R. **87**, 231
Radioaktive Emanationen, ihre Wirkung auf eiweißhaltige Medien, Cluzet u. a. R. **87**, 88
Radioaktivität, künstliche, Diebner und Graßmann. B. **87**, 325
Raffination mineralischer und vegetabilischer Öle durch Tone, Krajčinovič. R. **86**, 397
Reagenspapiere als Medium für analytische Reaktionen, Clarke u. a. R. **87**, 218
Reaktion, chemische, zwischen gleichnamig geladenen Kolloiden: Reaktionen zwischen kolloiden Lösungen des Schwefels und Quecksilbers, Tschernitzkaja u. a. R. **87**, 214
Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes, Skaupy. P.-B. **86**, 143
Reduktion des Silbernitrats durch Chloroplasten, Weier. R. **86**, 139
Reibung, ihre Analyse, und das Wesen des Gleitens, Bowden u. a. R. **87**, 232
Reichsbahn, Deutsche, Versuche über Anstriche, Keßler. R. **87**, 323
Rhythmische Fällung unter Einfluß des Lichtes, Tabourg u. a. R. **87**, 217
— Fällung von Gold in Kieselsäuregelen, Lebesgue. R. **87**, 319
Rohrleitungen aus Glas, Sieper. O. **86**, 60
Rohstoff-Fragen der deutschen Volksernährung, Ziegelmayer. B. **87**, 236
Röntgenbeugungsuntersuchungen an den allotropen Modifikationen des Schwefels, Das. R. **87**, 211
Röntgenstrahlen, Anwendung ihrer Streuung in sehr kleinem Winkel auf die Untersuchung feiner Teilchen und kolloider Suspensionen, Guinier. R. **86**, 265
— ihr Einfluß auf das anorganische Gewebegerüst der Haut, Meltzer u. a. R. **86**, 267
— ihr Einfluß auf den Ablauf einer experimentellen Entzündung. Spodiogrammuntersuchungen, Meltzer u. a. R. **86**, 267
— ihre Wirkung auf van der Waals'sche Kräfte, Löbering. R. **87**, 212
— nur in sehr kleinem Winkel abgebeugt, zur Untersuchung kleiner Teilchen und kolloider Lösungen, Guinier. R. **86**, 135

Salmiakrauche, Größe ihres Koagulationskoeffizienten, Raduschkewitsch. R. **87**, 232
Salze, ihr Ausblühen, Schultze. B. **86**, 272
Sand, versilberter, als Mittel zur Sterilisierung, Moissejew. R. **87**, 98
— versilberter, Methodik seiner Herstellung, Moissejew. R. **87**, 98
Saponinlösungen, Wirkung der Elektrolyte auf ihre Oberflächenspannung, Berthier. R. **86**, 387
Sauerstoff, seine Adsorption an der Oberfläche geschmolzenen Silbers, Gerassimoff. R. **87**, 207
— seine aktivierte Adsorption an Molybdänschichten, de Boer u. a. R. **87**, 207
Schall. Die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen: Einfluß auf die Thixotropie, Sata und Naruse. O. **86**, 102
Schamott. Gepreßter Vielfachschamott, Glebow u. a. R. **86**, 395
Schamottereiches feuerfestes Material für Stahlgießgeräte, Orlowski. R. **87**, 322
Schaum, seine Natur, Sasaki. R. **86**, 264
Scheelit, seine Flotation, Gorodezki. R. **87**, 321
Schichtstufenlandschaft, englische, ihre Küste, Bödler. B. **86**, 142
Schlacken, ein Torsionsviskosimeter zur Bestimmung ihrer Viskosität, Sseliwanow u. a. R. **87**, 217
— Verwertung von Kupfer-Nickelschlacken, Boshanow. R. **87**, 321

Schmierfilme in schwer belasteten Lagern, Druckeinfluß auf ihre Viskosität, Needs. R. **87**, 230
Schmieröl, seine Wiedergewinnung, Bassett. R. **87**, 97
Schmierung. Aluminiumstearat-Schmieren, Licata. R. **87**, 97
— Neuere physikalisch-chemische Anschauungen auf dem Gebiete der Lagerschmierung, Burstin. R. **87**, 219
Schnee und Hagel, Abscheidung von Aerosolen, Gabran. R. **87**, 220
Schock nach Farbstoffeinspritzungen. Rolle des retikulo-endothelialen Systems, Czarnecki. R. **87**, 91
Schottkursus, Übungen, Prausnitz. O. **86**, 62
— Wissenschaftliche Vortragsreihe für Chemie und Pharmazie. O. **86**, 1
Schutzmittel, anorganische, für Pflanzen, neuere Patente, Waeser. P.-B. **87**, 105
Schutzüberzüge, Einfluß von Kollophonium auf ihre korrodierenden und Schutzeigenschaften, Massterkow. R. **87**, 230
Schwefel, Röntgenbeugung durch seine allotropen Midifikationen, Das. R. **87**, 211
— sein elektrokinetisches Potential gegenüber Alkoholen, Kanamaru und Takada. O. **86**, 86
— und Halogene, Apparaturen zu ihrer Bestimmung in der Technik, Wurzschmitt. O. **86**, 33
— und Quecksilber, Reaktionen zwischen ihren kolloiden Lösungen. Tschernitzkajá u. a. R. **87**, 214
Schwefelsäurenebel, Bestimmung seiner Dispersität, Fuchs. R. **86**, 396
Schwefelsilber-Mineralien, ihre Erkennung durch selektive iridiszierende Filme, Gaudin u. a. R. **86**, 263
Schwerspat, seine Aufbereitung, O'Meare. R. **87**, 93
Schwimmaufbereitung, Einfluß der Trübedichte, Newton u. a. R. **87**, 225
— ihre Grundlagen. Einfluß der Temperatur auf die Wirkung von Kupfersulfat, Alkalien und Natriumzyanid auf die Adsorption von Xanthaten an Mineraloberflächen, Wark u. a. R. **87**, 225
— ihre physikalische Chemie: Adsorption von Xanthogenaten durch aktivierte Kohle und Graphit, Wark u. a. R. **87**, 93
— mit Xanthat-Seifengemischen für Kupfererze, Keck u. a. R. **87**, 225
— Öl-Luft-Trennung von nichtsulfidischen und nichtmetallischen Mineralien, Taggart u. a. R. **87**, 94
— von Eisenglanz, Gerth u. a. R. **87**, 93
— von Gips, Keck u. a. R. **87**, 93
— von Hämatit, Keck u. a. R. **87**, 225
— von Magnetit, Keck u. a. R. **87**, 225
— von Manganerzen, Gaudin u. a. R. **87**, 225
— von Schwersapt, O'Meare. R. **87**, 93
— Zusammenhang zwischen dem Randwinkel und der Schwimmfähigkeit oxydischer Mineralien, Siedler. R. **87**, 93
— s. a. Flotation
Schwimmaufbereitungsversuche zur Gewinnung von Gold aus einem oxydischen Kupfererz, Laschinger. R. **87**, 225
Schwimmittel, ein neues brauchbares regelndes für die Schwimmaufbereitung von Nichtsulfiden, Mc Donald. R. **87**, 93
Seide, Veränderung des ζ-Potentials während ihres Entbastens mit Wasser in Verbindung mit ihren hygroskopischen Eigenschaften, Takada und Kanamaru. O. **87**, 68
Seife. Gleichgewichte zwischen molekularzerteilter und kolloider Substanz in wässerigen Seifenzerteilungen: Hydrolyse fettsaurer Salze, Stauff. R. **87**, 213
— Metallseifen und die Gelbildung ihrer Lösungen in Paraffin, Lawrence. R. **87**, 216
Seifen, ihre Hydrolyse, bestimmt durch p_H-Messungen mit der Glaselektrode, Powney u. a. R. **87**, 215
Seifenlösungen, Einfluß der H-Ionenkonzentration auf ihre Grenzflächenspannung, Powney u. a. R. **87**, 215
— ihre Oberflächenspannung, Lottermoser. R. **87**, 98, 230
Sensibilisation, optische, der Silbersalze, Rabinowitsch u. a. R. **87**, 95
Sensibilisierung, optische: Sensibilisierte Photolyse wässeriger Silbernitratlösungen in Gegenwart organischer Reduktionsmittel. — Entfärbung sensibilisierter Farbstoffe bei der Photolyse von Silberbromid, Bokinik u. a. R. **86**, 268, 269
Separatoren, welche die Flüssigkeit mitreißen, Kirkpatrick. R. **87**, 233
Serum, Bedeutung der Rolle der molekularen Streuung für sein Absorptionsvermögen für Lichtstrahlungen, Boutaric u. a. R. **87**, 92
— seine Entstehung aus dem koagulierten Blute, Kylin, E. u. a. R. **87**, 321
— und Transsudate im Lebenden, ihr diffusibles Kalzium, Miller. R. **87**, 321
— Ultrazentrifugierung des Staphylotoxins und des antistaphylotoxischen Serums, Gratia. R. **87**, 92
— Wirkung der Ultrazentrifugierung auf die neutralisierenden Antikörper der Antivakzine-Immunsera, Vieuchange u. a. R. **87**, 222
Serumuntersuchungen, nephelometrische, Rondoni. R. **87**, 224
Siebanalysen, eine genaue Methode, Weber u. a. R. **86**, 390
Silberbromid und -chromat, Erscheinungen bei ihrer gleichzeitigen Fällung, Veil. R. **87**, 212
Silbernitrat, Wirkung von Holzkohle auf seine wässerigen Lösungen, Bolam u. a. R. **87**, 87
Silikagele, Einfluß ihres gesamten Porenvolums auf die Adsorption von Schwefeldioxydgas, Charmandarjan u. a. R. **87**, 232
Silikat und Glyzerinbleiglättekitte für chemische Apparaturen unter Druck, Borodulin u. a. R. **87**, 217
Silikate, ihr Einfluß auf die Wirksamkeit verdünnter wässeriger Waschmittel zur Bildung thermodynamisch stabiler Kolloidlösungen sonst unlöslicher Farbstoffe, Mc Bain und Woo. O. **87**, 74
Silikose der bergischen Metallschleifer, Bergerhoff. R. **86**, 136
— ihre Verhütung durch metallisches Aluminium, Denny u. a. R. **87**, 232
Silikoseerkrankungen in der Porzellanindustrie, ihre Verhütung, Hartmann. R. **87**, 320

Sole, ihre Alterung, Preiss. R. **86**, 388
— Reaktion zwischen dem V_2O_5-Sol und dem As_2S_3-Sol. — Reaktionen zwischen Silberhalogenid-Solen und Arsen- und Antimonsulfidsolen, Tschernitzkaja u. a. R. **87**, 210
Solgeltransformation, isotherme und nichtisotherme, optisch untersucht, Heller u. a. R. **87**, 89
Solonetzböden, ihre Melioration mittels thermischer Dehydratation ihrer Kolloide, Kowda. R. **86**, 265
Solvatation lyophiler Kolloide, Theorie, Lipatow u. a. R. **86**, 263
— von Elektrolyten in Beziehung zur Kompressibilität ihrer Lösungen, Passynski. R. **86**, 389
Sorbierende und katalytische Eigenschaften gegenüber gas- und dampfförmigen Stoffen: Einwirkung von Elektrolytzusätzen auf die katalytische Aktivität von Mangandioxyd, Alexejewski u. a. R. **87**, 208
Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen, Wicke. O. **86**, 167, 295
Speichelreste an aufgeklebten Briefmarken zur Blutgruppenuntersuchung, Künkele. R. **87**, 223
Spektralanalyse, technische Bemerkungen, Vlès. R. **86**, 265
Sphalerit, seine Flotation, Schwedow u. a. R. **86**, 394
Spiegel. Haftfestigkeit des Silberspiegels auf der Glasoberfläche, Mosskwin. R. **86**, 395
Spindeln, mitotische, ihre Doppelbrechung und Strukturveränderung nach Zentrifugalbeschleunigungen, Pfeiffer. R. **87**, 221
Spinnprozeß, physikalisch-chemisch betrachtet, Löbering. R. **87**, 208
Spiralenbildung bei Niederschlägen in Gallerten, Liesegang. O. **87**, 57
Stabilität der Lösungen lyophiler Kolloide, beeinflußt durch die Teilchenhydratation, Cluzet u. a. R. **87**, 88
— molekulare, als Funktion des p_H, Vlès. R. **87**, 88
Stahlgießgeräte aus schamottereichem, feuerfestem Material, Orlowski. R. **87**, 322
Staphylotoxin und antistaphylotoxisches Serum, ihre Ultrazentrifugierung, Gratia u. a. R. **87**, 92
Star. Das p_H der Linse beim Naphthalinstar des Kaninchens, Reiss u. a. R. **87**, 91
Stärke, ihre Verkleisterung: Lichtelektrische und ultramikroskopische Analyse der Verkleisterung, Küntzel und Doehner. O. **86**, 124 — Zusammenhang zwischen Hydratation und Verkleisterung der Stärke, Küntzel und Doehner. O. **86**, 254 — Einfluß einer Behandlung mit Cr^{III}-Salzen auf die Verkleisterung der Stärke, Küntzel und Doehner. O. **86**, 258
— und Kasein, ihre Quellung und Lösung in Formamid, Erbring. O. **87**, 308
Stärkekörner, Pflanzendiastasen in Beziehung zu ihrer Bildung und Struktur, Teller. R. **87**, 321
Stärkezellen des Weizens, Pulkki. R. **87**, 231
Staub. B. **87**, 239
— Die Löslichkeit von Kieselsäurestaub und die hemmende Wirkung zugesetzter Staube, Whitehouse. R. **87**, 212
— Die Wirkung von Straßenstaub, der von Teerprodukten „befreit" war, auf die Entstehung von Lungentumoren bei Mäusen, Campbell. R. **86**, 136
Staub. Gesundheitsschädigung bei einer Gruppe von Arbeitern, die Aluminiumstaub ausgesetzt waren, Sutherland u. a. R. **86**, 266
— vulkanischer, der isländischen Ausbrüche von 1783 in Deutschland, Dönges. R. **87**, 233
Staubförmige bis feingrießige Güter aller Art, eine neue Förderrinne zu ihrer Fortbewegung auf pneumatischem Wege, St. R. **86**, 138
Staublungen, vergleichende Untersuchungen: Aluminiumoxydgehalt der Lungen von 128 Staubkranken, Gerstel. R. **86**, 136
Stäubungsvermögen der Stoffe, Andreasen. O. **86**, 70
Steine. Verdrehungsfähigkeit von Itakolumit, Crummendorfer Quarzschiefer und einigen Sandsteinen, Endell u. a. R. **87**, 320
Sterilisierungstechnik mittels versilbertem Sand und Faktoren, die die Sterilisierung beeinflussen, Moissejew. R. **87**, 98
Stobbe, Hans, zum Gedenken, Weygand. O. **87**, 1
Strahlung. Die Wirkung von α-, β- und γ-Strahlen und von Neutronen auf Flüssigkeiten und Gelatine, Hopwood u. a. R. **87**, 216
Strahlungswirkung auf Öl, Stenstrom u. a. R. **87**, 207
— biologische, die primären Vorgänge, Sommermeyer. R. **87**, 224
Straßenbau und Bitumenemulsionen, Garner. B. **87**, 238
Stroh von Wintergetreide, seine Pektinstoffe, Panassjuk u. a. R. **86**, 397
Strömung von Benzopurpurinsolen, ihre Abhängigkeit von den Kapillardimensionen, Daneš. O. **87**, 43
Struktur der lebenden Materie, Seifriz. R. **87**, 90
Sulfosalizylsäure, merkurierte, Strukturbildung ihrer Sole, Rabinersson u. a. R. **87**, 214

Tabak, Einfluß seiner Schnittbreite auf die Menge der fest-flüssigen Bestandteile des Hauptstromrauches, Wenusch. R. **87**, 233
Tabake, Reduktionsvermögen ihres Hauptstromrauches vor und nach der Hydrolyse, Molinari. R. **87**, 233
Tabakrauch, Auftreten von Lävoglukosen, Wenusch. R. **87**, 233
— Gehalt an Zyanwasserstoff in seinem gasförmigen und festflüssigen Anteil, Schöller. R. **87**, 233
Tagesperiodik in der Pflanzenwelt, Kleinhoonte. R. **86**, 267
Tannin in photographischen Entwicklern, Emmermann. R. **87**, 95
Tautomerie und Mesomerie, Eistert. B. **87**, 236
Teilchen, ellipsoidförmige starre, Bestimmung ihrer Größe und ihres Achsenverhältnisses aus der inneren Reibung verdünnter Suspensionen, Peterlin. O. **86**, 230
— feine, und kolloide Suspensionen, Anwendung der Streuung der Röntgenstrahlen in sehr kleinem Winkel auf ihre Untersuchung, Guinier. R. **86**, 265
— kleine, und kolloide Lösungen, ihre Untersuchung mit Hilfe nur in sehr kleinem Winkel abgebeugten Röntgenstrahlen, Guinier. R. **86**, 135
— plane, experimentale Untersuchung ihres Falles in viskösem Medium, Besse. R. **86**, 388

Teilchengröße, ihre Analyse durch Photographie der Sedimentation, Carey u. a. R. **86**, 390
— mittlere, in kolloiden Metall-Lösungen, ihre Bestimmung durch Messung der Lichtabsorption in zwei Farben des monochromatischen Lichtes, Kasansky. R. **86**, 265
Teilchengrößen von Ton, ihre Messung, Norton u. a. R. **86**, 390
Teilchenzahl aerokolloider Systeme, ihre Bestimmung mit dem Spaltultramikroskop und der Verlauf der Aggregation in Aerosolen, Stumpf. O. **86**, 339
Temperaturleitfähigkeit disperser Körper, Beziehung zwischen ihrem Koeffizienten und der Feuchtigkeit, Chudnowskij. R. **87**, 210
Terpene, ihre Autoxydation in Petroleumlösung, Borglin. R. **87**, 97
Textilchemie und Textilphysik, Schams. B. **87**, 103
Textilhilfsmittel, Bestimmung ihrer Dispergierwirkung durch Ermittlung der Kongorubinzahlen, Keßler. R. **87**, 319
Textilhilfsmittel und Farbstoffe, chemisch und textilchemisch untersucht, Seidel u. a. R. **87**, 230
Thixotrope Systeme, ihr Aufbau, Tamamushi. R. **87**, 319
Thallosalze, Einfluß von Gelatine auf ihre Löslichkeit in Wasser, Eversole u. a. R. **87**, 213
Thermische Konstanten disperser Körper, Methode zu ihrer Bestimmung, Courtener u. a. R. **86**, 265
Thermoplaste, neuere, ihre chemische Widerstandsfähigkeit, Kollek. R. **87**, 100
Thixotropes und plastisches Verhalten von Suspensionen von $BaSO_4$ und Ton, Tamamushi u. a. R. **86**, 264
Thixotropie, beeinflußt durch Ultraschallwellen, Sata und Naruse. O. **86**, 102
Thymonukleinsäure, Form und Größe ihrer Moleküle, Signer u. a. R. **87**, 216
— ihre röntgenographische Untersuchung, Astbury u. a. R. **87**, 224
Titanoxyd-Hydrosole, ihre Natur, Thomas und Stewart. O. **86**, 279
Ton. Einige Gesichtspunkte über das Ausflocken, Samuel. R. **86**, 138
— Messung seiner Teilchengrößen, Norton u. a. R. **86**, 390
— seine Chemie: Chemisches Verhalten von Bleicherden, Carlsohn. R. **87**, 322
Tone (Bleicherden), ihre Untersuchung und Bewertung auf ihre Brauchbarkeit zur Raffination mineralischer und vegetabilischer Öle, Krajčinovič u. a. R. **86**, 397
— Einfluß ihrer Aufnahmefähigkeit und der Zusammensetzung des sorbierten Komplexes auf die keramischen Eigenschaften, Teretschenko u. a. R. **86**, 264
Tonmineralien, ihr Kationenaustausch, Hofmann und Giese. O. **87**, 21
— und ihre Wasserbindung im Rohton und im Scherben, Keppeler u. a. R. **87**, 219
Tonsuspensionen, ihre Aufteilung durch Frost, Ruess. R. **87**, 220
Torf, Methode zur Entfernung der Basen aus New Jersey-Torf, Markwood. R. **87**, 100
— sein Trocknungsprozeß und der anderer disperser Systeme, Skrjabin. R. **87**, 98
Torfhydromasse, ihre optimale Feuchtigkeit und die Methode zur Bestimmung ihrer Reifheit für die Formung, Ssidjakin. R. **87**, 235
Toxikologische Untersuchungen durch Elektrodialyse, Fabre. R. **87**, 217
Trikalziumphosphat und Hydroxylapatit, ihre Fällung, Fouretier. R. **86**, 135
Trocknen technischer Feststoffe, Ernst u. a. R. **87**, 99
Trocknung fester Stoffe in Luft, Krischer. R. **87**, 323
— Praktische Vakuumtrocknung, Ernst u. a. R. **87**, 99
Trocknungs- und Klimatisierungsanlagen, Symposium. R. **86**, 270
Trocknungsapparate, Kershaw. R. **87**, 99
Trocknungsprozeß von Torf und anderen dispersen Systemen, Skrjabin. R. **87**, 98
Tropfen, flüssige, auf Flüssigkeitsoberflächen, Hazlehurst u. a. R. **86**, 135
— Flüssigkeitstropfen auf Flüssigkeitsoberflächen, Hazlehurst u. a. R. **87**, 207
Tusche, ihre kolloiden Eigenschaften, Djatschenko u. a. R. **86**, 388
Tyloseemulsionen, Kaiser u. a. R. **87**, 231

Überführungszahlen langkettiger Paraffinsalze in wässerigen Lösungen, Hartley. R. **87**, 216
Übermikroskop, Fortschritte in seinem Bau und seiner Leistung, v. Borries u. a. R. **86**, 391
Ultrafilter abgestufter Porenweite, Ducleaux u. a. R. **87**, 98
Ultraschallfeld und die Doppelbrechung bei nichtkugelförmigen Kolloiden, Theorie, Oka. O. **87**, 37
Ultraschallwellen als Mittel zur Dispergierung fester Körper in Flüssigkeiten, Söllner. R. **87**, 212
— ihre Einwirkung auf Lösungen hochpolymerer Substanzen, Thieme. R. **86**, 389
— ihre Wirkung auf die Kolloiderscheinungen: Einfluß auf die Thixotropie, Sata und Naruse. O. **86**, 102. — Einfluß von Ultraschall auf das Drehungsvermögen hochmolekularer Substanzen kolloider Natur. Versuche an Gelatinelösungen, Sata. O. **87**, 186
— zur Peptisation von Ferrihydroxyd, Watanabe. R. **87**, 212
Ultraviolette Strahlen, ihre Emission beim Strukturbildungsprozeß, Rabinerson u. a. R. **86**, 390
Ultraviolettes Licht bewirkt Spaltung des Hämozyaninmoleküls, Svedberg u. a. R. **87**, 216
Ultraviolettspektrophotometer hoher Präzision, Beschreibung, Dubouloz u. a. R. **86**, 265
Ultrazentrifugierung des Staphylotoxins und des antistaphylotoxischen Serums, Gratia u. a. R. **87**, 92

Vakuolen und Vakuolentätigkeit bei der marinen Amöbe Flabellula und die Natur des Neutralrotsystems bei Protozoen, Hopkins. R. **87**, 221
Vakuolenkontraktion nach Vitalfärbung mit Neutralrot, Drawert. R. **87**, 220
Van der Waals'sche Kräfte, ihre Anisotropie, de Boer u. a. R. **87**, 208
— — — — ihre Beeinflussung durch Röntgenstrahlen, Löbering. R. **87**, 212

Verdrehungsfähigkeit von Itakolumit, Crummendorfer Quarzschiefer und einigen Sandsteinen, Endell u. a. R. **87**, 320

Verdunstungsgeschwindigkeit des Wassers, beeinflußt durch Adsorptionsschichten, Glasow. R. **86**, 264

Verfahrenstechnik. Schriftenfolge für Chemieingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. B. **86**, 272

— VDI.-Beiheft. B. **87**, 239

Virus. Adsorption des Schafblatternvirus an Aluminiumhydroxyd. Virulenz des Komplexes. Anwendung zur Impfung, Balozet. R. **87**, 89

— Variationserscheinungen am X-Mosaikvirus, Köhler. R. **87**, 321

Viskose, Abhängigkeit ihrer Grenzflächenladungszahl von ihrem Alter, Kanamaru, Kobayasi und Seki. O. **87**, 62

Viskosimeter. Ein einfaches Couette-Viskosimeter mit Thermostateinrichtung sowie einige Versuche, damit die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Viskosität anisotroper Flüssigkeiten zu untersuchen, Björnståhl und Snellman. O. **86**, 223

— Torsionsviskometer für Schlacken, Sseliwanow u. a. R. **87**, 217

Viskosin, seine Durchtränkung mit Kautschuklösung und synthetischem Latex, Plotnikow. R. **87**, 95

Viskosität. Die Abhängigkeit der Strömung von Benzopurpurinsolen von den Kapillardimensionen Daneš. O. **87**, 43

— eines Ferrihydratsols unter Einfluß von Elektrolyten, Thévenet. R. **87**, 89

— Einfluß des Äthylalkohols auf die Viskosität der Lösungen osogener Kolloide. Einfluß der Alkoholkonzentration auf deren Stabilität, Cluzet u. a. R. **87**, 88

— in konzentrierter Lösung hochpolymerer Stoffe, Houwink. R. **87**, 235

— und Oberflächenspannung beim Altern der Gelatine, Bulanki. R. **86**, 264

— und Teilchengröße, die allgemeine Funktion zwischen ihnen, Hauser und le Beau. O. **86**, 105

Viskositätsmessung, Cannon u. a. R. **87**, 89

Viskositätsmethode, ihre Anwendung zur Untersuchung der Festigkeit der Faserstoffe, Ssurowaja u. a. R. **86**, 264

Vitamin C, sein Nachweis und seine Bedeutung bei Knochen- und Muskelentwicklung, Klein. R. **87**, 324

Vitamin- und Hormonforschung, Mellanby u. a. B. **87**, 236

— — — Ergebnisse, Bredereck und Mittag. B. **86**, 399

Vitamine, ihr Einfluß auf die Fibrinolyse und Blutgerinnung, Rosenmann. R. **86**, 391

— und Hormone und ihre technische Darstellung, Vincke. B. **86**, 399; Seitz. B. **87**, 102

Vitrifikation organischer Kolloide und des Protoplasmas, Luyet. R. **86**, 391

Vulkanisation des Weichkautschuks, ihre Chemie. Reversion und Nichtreversion in Mischungen niedrigen Schwefelgehaltes, Garvey u. a. R. **86**, 395

Vulkanisierkessel, ihr Betrieb und ihr Bau, Wülfinghoff u. a. R. **86**, 395

Waschmittel, verdünnte, wässerige, Einfluß von Silikaten auf ihre Wirksamkeit zur Bildung thermodynamisch stabiler Kolloidlösungen sonst unlöslicher Farbstoffe, Mc Bain und Woo. O. **87**, 74

Waschmittellösungen, ihre Eigenschaften: Einfluß der H-Ionenkonzentration auf die Grenzflächenspannung von Seifenlösungen. — Hydrolyse der Seifen, bestimmt durch p_H-Messungen mit der Glaselektrode. — Oberflächenaktivität und die kritische Konzentration von gesättigten Seifen bei Zurückdrängung der Hydrolyse. — Einige Zweikomponentensysteme von Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln. — Grenzflächenaktivität langkettiger Fettsäuren und ihrer Lösungen in Benzol, Powney u. a. R. **87**, 215

Wasser. Aufgaben und Leistungen des Forschungsinstituts Gastein, Scheminzky. R. **87**, 231

— Einfluß von Adsorptionsschichten auf seine Verdunstungsgeschwindigkeit, Glasow. R. **86**, 264

— Entfernung von Fluor; eine Verbesserung bei der Verwendung von Trikalziumphosphat, Behrman u. a. R. **86**, 397

— NH_3-freies, seine Herstellung mittels Filtrieren durch Permutit, Owtschinnikowa. R. **87**, 232

— schweres. Tröpfchenbildung in übersättigtem D_2O-Dampf. Oberflächenspannung von D_2O, Flood u. a. R. **87**, 207

— seine Rolle in der Metabolie der Glukose, Donnelly. O. **87**, 316

— seine Unterkühlung und sein Gefrieren, Dorsey. R. **87**, 220

— Verdampfungsgeschwindigkeit über einer freien Wasserfläche unter Einfluß eines vertikalen Luftstromes, Molstad u. a. R. **87**, 99

Wasserbindung. Eine theoretische und experimentelle Kritik der „bound water-Theorie", Weismann. R. **87**, 90

Wasserdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien, Jenckel u. a. R. **87**, 100

Wasserhaushalt, Nonnenbruch. R. **87**, 320

Wasserpermeabilität und Ionenwirkung, Bungenberg de Jong u. a. R. **86**, 394

Wasserstoff, schwerer, und schwerer Sauerstoff, angereichert in Wasser, ihre Diffusion durch verdünntes Gelatinegel, Morita u. a. R. **86**, 264

— seine Löslichkeit in Eisen-Mangan-Legierungen, Baukloh u. a. R. **86**, 268

Wasserstoffsuperoxyd, Kausch. B. **86**, 271

— Zersetzung durch Katalase, ihr Mechanismus, Keilin u. a. R. **87**, 224

Wasserverdampfung durch brennenden Alkohol als ein schnelles Mittel zur Wassergehaltsbestimmung in Böden und in Formsanden, Bouyoucos. R. **86**, 390

— in einem ruhigen Luftraum, ausgehend von einer Oberfläche von 30,5 cm ⌀, Sharpley u. a. R. **87**, 99

Wein. Ein Vergleich verschiedener Oberflächenbehandlungen von Zement- und Stahl-Weinbehältern, Cruess u. a. R. **86**, 270

Weizen, seine Stärkezellen und die Teilchengröße in Beziehung zu seinen Mehleigenschaften, Pulkki. R. **87**, 231

Wasserstoff in statu nascendi, diffundiert er durch Aluminium? Lichtenberg. R. **87**, 325
— schwerer, und schwerer Sauerstoff, angereichert in Wasser, ihre Diffusion durch verdünntes Gelatinegel, Morita u. a. R. **86**, 264
Werkstoffe, metallische, ihre Kristallchemie und Kristallphysik, Halla. B. **87**, 324
Wunden, infizierte, ihre Behandlung mit Harnstoff, Holder u. a. R. **87**, 224

Xanthogenate, ihre Adsorption durch aktivierte Kohle und Graphit und ihre Beziehung zur Theorie der Schwimmaufbereitung, Wark u. a. R. **87**, 93
Xylonite, ihre Herstellung, Anonym. R. **87**, 96

Zelle. Protoplasmatische Strömung und Dynamik des Transports, du Buy u. a. R. **87**, 221
Zellen. Alkaloidwirkungen auf Symphorikarpuszellen, Ganzinger. R. **86**, 393
— Charakteristik einer für die Physiologie ihrer Streckung wichtigen Intermizellarsubstanz pflanzlicher Membranen, Rugi. R. **86**, 391
— der Kartoffelknolle, ihre Adhäsion unter Temperatureinfluß, Personius u. a. R. **87**, 231
— Katalase-Aktivierung in lebenden Zellen, Yamafuji. R. **86**, 266
— lebende, Methoden zur Messung ihrer Oberflächenkräfte, Newton Harvey. R. **86**, 266
— Morphologische Veränderungen in Alliumzellen nach α-Bestrahlung, Herčik. R. **87**, 222
— Pflanzenzellen im Dampfraum, Laue. R. **86**, 394
— pflanzliche, vital gefärbte, ihre Permeabilität, Hofmeister. R. **87**, 233
— thermo- und photochemische Prozesse bei ihrem Absterben, Lepeschkin. R. **87**, 222, 323
— Verschiedene Permeabilitätsreihen bei einer und derselben Zellsorte von Ranunculus repens, Hofmeister. R. **86**, 393
Zellmassen, bei der Temperatur der flüssigen Luft verglast, Nachweis ihrer isotropen Eigenschaften, Luyet u. a. R. **87**, 222
Zelloidoneinbettung durch die Glyzerinmethode, Wolf. R. **87**, 324
Zellulose. Adsorption und Quellung der α-Zellulose, Gavoret. R. **87**, 96
— Beziehung zwischen Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus bei Hydratzellulosegelen, Hermans und Platzek. O. **87**, 296
Zellteilung, dabei auftretende chemische Prozesse, Rapkine. R. **87**, 320
— Die Netzstruktur gequollener Hydratzellulose, Hermans, Kratky und Platzek. O. **86**, 245
— Einfluß von Elektrolyten auf die Viskosität von Nitrozellulose, Glikmann. R. **87**, 96
— Gitterausweitung der Hydratzellulose durch adsorptive Bindung von Wasser, Sakurada u. a. R. **87**, 223
Zellteilung, ihr isoelektrischer Punkt. Adsorption und Quellung, Gavoret. R. **87**, 95
— ihre Chemie, Schwalbe. B. **87**, 102
— Nachweis und Erkennung von Methylzellulosen (Tylose) auf Garnen und Geweben, Brauckmeyer u. a. R. **87**, 96
— Struktur und Löslichkeit denitrierter Nitrozellulosen, Mathieu u. a. R. **87**, 96
— und ihre Derivate, ihre lyophilen Eigenschaften: Abhängigkeit der Grenzflächenladungszahl der Viskose von ihrem Alter, Kanamaru, Kobayasi und Seki. O. **87**, 62
— Wirkung verdünnter Säuren auf Nitrozellulosen: Beobachtung sterischer Hemmung, Desmaroux. R. **87**, 95
Zellulosearten, verschiedene, ihre Heterogenität, Lachs, Kronman und Zurawicki. O. **87**, 195
Zelluloseester, ihr Auflösungsprozeß: Einfluß der Intensität der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen des Lösungsmittels auf die integrale Lösungswärme der Zelluloseester, Rogowin u. a. R. **86**, 270
— ihre Pektinhydrosole und Organosole, Glikman. R. **86**, 390
— Koagulationsmechanismus ihrer Sole, Glikmann. R. **87**, 96
Zellulosen und Zellulosederivate, ihre Molekulargewichte, Kraemer. R. **87**, 96
Zellwand, pflanzliche, direkte Beobachtung von 0,2 μ großen Strukturelementen, Werzin. R. **87**, 223
— Statik und Dynamik ihres schraubigen Baues, besonders des Druck- und Zugholzes, Münch. R. **87**, 221
Zement. Theorie der Beschleunigung, des Erhärtungsprozesses von Puzzolanportlandzementen Jerschow. R. **87**, 321
Zentrifuge, ultrasonore, Girard u. a. R. **87**, 89
Zentrifugieren. Die „Superzentrifugierung" in der Kälte muß Stabilisierung und Sterilisierung der biologischen Flüssigkeiten herbeiführen, Piettre. R. **87**, 98
Zephalopoden. Die Kochsalz- und Glukoseverteilung zwischen dem Plasma und dem Glaskörper bei Octopus vulgaris Lmk. und Sepia officinalis L. Derrien. R. **87**, 92
Zirkon, seine „grüne" Farbe, Chudoba. R. **87**, 220
— und Titan, ihre spanlose Formung, Fast. R. **86**, 395
Zucker- und Kochsalzverteilung zwischen Plasma und Glaskörper der Zephalopoden, Derrien. R. **87**, 92
Zuckerrübe. Einfluß täglicher Zufuhr von Stickstoff und Phosphor auf die Anhäufung hydrophiler Kolloide, Popow. R. **87**, 219
— ihre kolloidchemische Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Zufuhr von Nährstoffen, Popow. R. **87**, 219

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 I.Vi. — Pl. 4.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juni 1939

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der April-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Krauss, Dr.-Ing. Gerhard, Vaihingen-Filder, Möhringer Str. 3.

Tagesnachrichten

Berlin. Dr. W. Röhrs, Lehrbeauftragter für Chemie der Kunststoffe an der Technischen Hochschule Berlin, wurde zum Hon.-Prof. unter Zuweisung in die Fakultät für allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule Berlin ernannt.

Das Radiumbergwerk Joachimsthal im sudetendeutschen Erzgebirge wurde vom Reich an die Auer-Gesellschaft A. G. in Berlin verpachtet. Diese Gesellschaft übernimmt die Verhüttung des radiumhaltigen Uranerzes sowie die Radiumgewinnung in ihre neuzeitlichen Betriebe in Berlin.

Breslau. Prof. Dr. K. Bodendorf, zuletzt an der Türkischen Universität Istanbul, wurde beauftragt, in der Philosophischen Fakultät der Universität Breslau im Sommersemester 1939 die Vertretung der Professur für Pharmazeutische Chemie als Nachfolger von Prof. Rojahn wahrzunehmen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Darmstadt. Prof. Dr. H. W. Kohlschütter wurde zum planmäßigen a. o. Prof. für anorganische und analytische Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt ernannt.

Freiburg i. Br. Dr. E. Remy, Abteilungsvorsteher, wurde beauftragt, in der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität Freiburg die Einführung in die Chemie der Lebensmitteluntersuchung für Pharmazeuten in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Göttingen. Der n. b. a. o. Prof. Dr. med. Wilhelm Dirscherl nimmt im Sommersemester 1939 die Vertretung der Professur für Physiologische Chemie wahr.

Greifswald. Dr. K. E. Stumpf wurde beauftragt, vorbehaltlich im Sommersemester und Wintersemester 1939/40 die analytische und präparative anorganische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Hannover-Münden. Die Forstliche Hochschule Hannover-Münden wurde im Mai als forstliche Fakultät in die Universität Göttingen eingegliedert.

Karlsruhe i. B. Dozent Dr. Karl Wilhelm Mahr hat den Auftrag erhalten, in der Fakultät für Chemie der Technischen Hochschule die analytische Chemie und die Sondergebiete der anorganischen Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Marburg a. d. L. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. Karl von Auwers, der frühere Direktor des Chemischen Instituts der Universität Marburg, starb am 3. Mai 1939 im 76. Lebensjahr.

Prof. Dr. A. Thiel, Direktor des Instituts für physikalische und anorganisch-analytische Chemie an der Universität, vollendete am 25. Mai 1939 sein 60. Lebensjahr.

Riga. Prof. Dr. O. Lutz, Leiter des Organisch-chemischen Laboratoriums und der chemischen Laboratorien für „Landwirte" und „Mediziner" in der chemischen Fakultät der Universität Riga, wird am 1. Juli wegen Erreichung der Altersgrenze in den Ruhestand treten.

Sofia. Zum Ehrendoktor wurden anläßlich des Universitäts-Jubiläums ernannt: Prof. Wo. Ostwald-Leipzig, Prof. M. Volmer-Berlin, Professor P. Debye-Berlin, Prof. P. Karrer-Zürich und Prof. P. Niggli-Zürich.

Trondheim/Norwegen. Dr. N. A. Sörensen wurde zum Prof. der organischen Chemie an der Technischen Hochschule in Trondheim ernannt.

Soeben erschienen:

Kinetik der Phasenbildung

Von Dr. **Max Volmer**
o. Professor und Vorsteher des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Berlin

XII, 220 Seiten, mit 61 Abbildungen und 15 Tabellen im Text
Preis RM 19.—, in Leinen geb. RM 20.—

Die chemische Reaktion, Band IV
Herausgegeben von Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig

Wenn auch über die Entstehung neuer Phasen außerordentlich zahlreiche Beobachtungen vorliegen, so ist die Lehre davon doch beharrlich in einem rein beschreibenden Stadium geblieben. Dabei ist das Interesse für diese Vorgänge immer rege gewesen, begegnet man doch ihnen selbst oder ihren Folgen allenthalben, so in den meteorologischen Erscheinungen, in den geologischen Bildungen, bei vielen technischen Prozessen, insbesondere bei der Werkstofferzeugung, und schließlich auch im biologischen Geschehen.

Erst in der jüngsten Zeit wurde eine einheitliche theoretische Behandlung erfolgreich in Angriff genommen, die zur Einfügung auch dieser Prozesse in das Gebäude der kinetischen Theorie geführt hat. Die einheitliche Entwicklung und Begründung der so aufgestellten Gesetze einschließlich des Kristallwachstums bildet das Ziel dieses Buches.

Der disperse Bau der festen Systeme

Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme

Von Prof. Dr. **D. Balarew**
Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Universität Sofia

Mit einer Einführung von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig

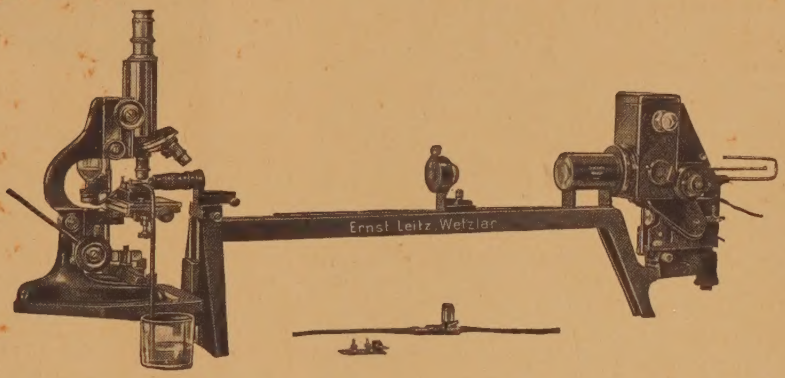
VI, 240 Seiten, mit 45 Abbildungen. Preis RM 10.—, in Leinen geb. RM 11.50

(Sonderausgabe aus „Kolloid-Beihefte", Band 50)

Das vorliegende Buch von Professor Dr. D. Balarew erbringt an Hand eines umfangreichen Versuchsmaterials und zahlreicher Literaturhinweise den Beweis für den dispersen Bau aller Kristallsysteme. Der Verfasser weist sogar darauf hin, daß der disperse Bau aller realfesten Systeme thermodynamische Gründe hat und daher eine notwendige Erscheinung ist.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Leitz Spaltultramikroskop



mit lichtstarkem Beleuchtungsobjektiv und staubdicht abgeschlossenem Präzisionsspalt mit Einstellung der Länge und Breite. Auseinandernehmbare kittlose Quarzküvette, Mikro-Küvette zur Untersuchung von Flüssigkeiten in geringsten Mengen und Glasküvette zur Messung kataphoretischer Geschwindigkeiten.

Verlangen Sie die ausführliche Druckschrift!

Ernst Leitz, Wetzlar, Abt. Mikro

Gelegenheitskauf:

1 Immersions-Ultra-Mikroskop nach Zsigmondy, Fabr. Winkel-Zeiss, ohne Gebr.-Spuren, Ansch.-Pr. ca. RM 2000, zu RM **900.—** zu verkaufen.

Heinrich A. Kroll, Carl Stelling Nachf., Hamburg 11, Rödingsmarkt 76.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

MEMBRANFILTER

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für
Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

In 6., verbesserter Auflage erschien soeben:

Autenrieth-Rojahn

Quantitative Chemische Analyse

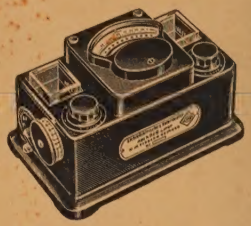
Maßanalyse, Gewichtsanalyse, Kolorimetrie und Untersuchungen aus dem Gebiet der angewandten Chemie, einschließlich der maßanalytischen Bestimmungen des Deutschen Arzneibuches
zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien

Von Dr. **C. A. Rojahn** †
weiland o. Professor der Pharmazeutischen Chemie und Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.
Durchgesehen von o. Prof. Dr. **O. Keller**
Direktor der Anstalt für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Jena

XV, 256 Seiten, mit 14 Abbildungen. Preis in Leinen gebunden RM 11.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88

Vor kurzem erschien:

Molekülspektren und Molekülstruktur

1. Zweiatomige Moleküle

Von Dr. **Gerhard Herzberg,** Professor für Physik an der Universität von Saskatchewan (Kanada). XVI, 404 S., mit 169 Abb. *(Wissenschaftl. Forschungsber. Bd. 50)* RM 28.—, in Leinen geb. RM 30.—.

Inhalt (Hauptkapitel):

Einleitung. I. Übersicht über die Grundlagen der Atomtheorie: a) Bohr'sche Theorie. b) Wellenmechanik (Quantenmechanik). c) Atome mit mehreren Elektronen, Vektormodell. – II. Beobachtete Molekülspektren und ihre Darstellung durch empirische Formeln: a) Spektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. b) Spektren im ultraroten Gebiet. c) Raman-Spektren. — III. Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle, Deutung der Ultrarot- und Raman-Spektren: a) Deutung der Hauptzüge der Ultrarot- und Raman-Spektren durch die Modelle des starren Rotators und harmonischen Oszillators. b) Deutung feinerer Einzelheiten der Ultrarot- und Raman-Spektren. — IV. Allgemeines über Elektronenzustände und Elektronenübergänge: a) Elektronenenergie und Gesamtenergie. b) Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge. c) Rotationsstruktur der Elektronenbanden. d) Intensitäten in Elektronenbanden. — V. Feinere Einzelheiten über Elektronenzustände und Elektronenübergänge: a) Klassifikation der Elektronenzustände, Multiplettstruktur. b) Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung. c) Arten von Elektronenübergängen. d) Störungen. e) Zeeman-Effekt. — VI. Aufbauprinzipe, Elektronenkonfigurationen und Valenz: a) Bestimmung der Termmannigfaltigkeit aus den Termen der getrennten Atome. b) Bestimmung der Termmannigfaltigkeit aus den Termen des vereinigten Atoms. c) Bestimmung der Termmannigfaltigkeit aus der Elektronenkonfiguration. d) Stabilität und Zuordnung der Molekülterme, Valenz. — VII. Kontinuierliche und diffuse Molekülspektren; Dissoziation und Prädissoziation: a) Kontinuierliche Spektren und Bandenkonvergenzen, Dissoziation von Molekülen. b) Diffuse Molekülspektren, Prädissoziation und Verwandtes. c) Bestimmung von Dissoziationswärmen. — VIII. Beispiele, Ergebnisse, Anwendungen: a) Termschemata, Molekülkonstanten. b) Anwendungen in anderen Gebieten der Physik. c) Anwendungen in der Chemie. d) Anwendungen in der Astrophysik. — Literaturverzeichnis. Autorenregister. Sachregister.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG